

成言書目 甲巻318 号

コヒーレントブリュアン散乱法を用いた
液体及び高分子材料の物性研究

桜井孝至

①

コヒーレントブリュアン散乱法を用いた
液体及び高分子材料の物性研究

桜井 孝至

目次

第1章 序論	1
1. 1 研究の背景と目的	1
1. 2 論文の構成	4
第2章 コヒーレントブリュアン散乱装置の試作と 液体の音速度測定	6
2. 1 ブリュアン散乱とは	6
2. 2 ブリュアン散乱法とその問題点	7
2. 3 光励起フォノンによるブリュアン散乱法	9
2. 4 散乱光の光ヘテロダイン検出とコヒーレントブリュアン 散乱法	10
2. 5 コヒーレントブリュアン散乱法の原理	12
2. 5. 1 光励起フォノンの生成	12
2. 5. 2 クロスビーム光ヘテロダイン法による光分光	15
2. 6 コヒーレントブリュアン散乱測定装置の試作	18
2. 6. 1 光励起フォノン強度の推算	18
2. 6. 2 高出力周波数可変CWレーザの採用	19
2. 6. 3 測定システム	23
2. 7 装置の評価	26

2. 7. 1	試料	2 6
2. 7. 2	音速度の測定精度評価	2 6
2. 7. 3	周波数帯域の評価	3 1
2. 8	まとめ	3 3
第 3 章 混合溶液中における振動—並進エネルギー移動過程		3 4
3. 1	はじめに	3 4
3. 2	研究の背景と目的	3 5
3. 3	実験	3 8
3. 3. 1	試料	3 8
3. 3. 2	音速度測定	4 1
3. 4	解析方法	4 2
3. 5	結果及び考察	4 3
3. 5. 1	V—Tエネルギー移動過程を引き起こす振動 モードの帰属 (1成分系)	4 3
3. 5. 2	混合系でのV—Tエネルギー移動過程	4 7
3. 6	まとめ	5 1
第 4 章 負荷適用時における高分子材料の材料評価		5 2
4. 1	はじめに	5 2
4. 2	実験	5 3
4. 2. 1	試料	5 3
4. 2. 2	試験片の変形条件	5 4

4. 2. 3	音速度測定	5 6
4. 3	結果	5 7
4. 4	考察	6 4
4. 4. 1	応力場での力学特性	6 4
4. 4. 2	応力場での緩和過程	6 9
4. 5	まとめ	7 2
第 5 章 結言		7 3
付録		7 5
A	散乱光のスペクトル	7 5
B	流体力学的モードによる光散乱	7 7
参考文献		8 1
謝辞		8 5

第1章

序論

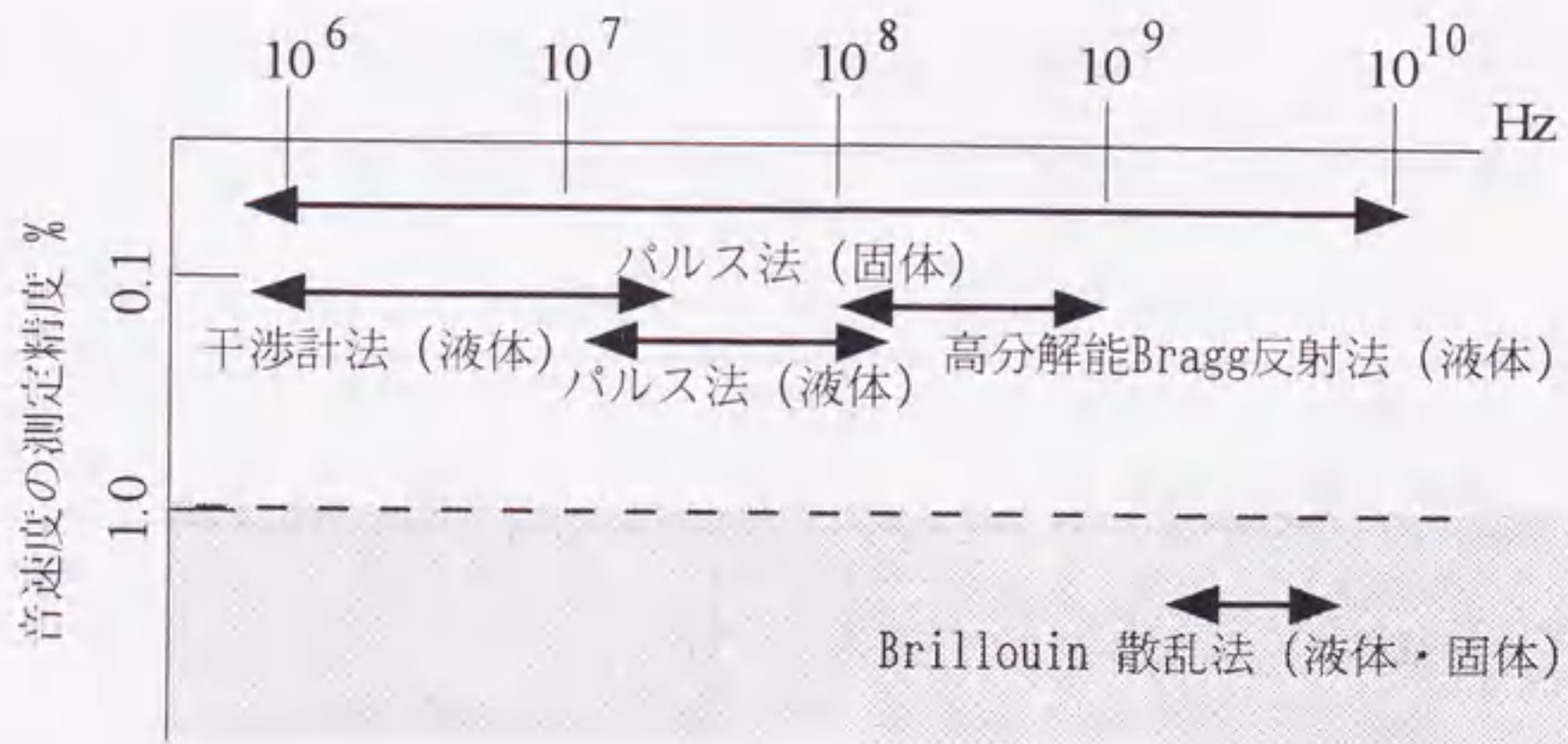
1. 1 研究の背景と目的

今日、超音波計測技術は、非破壊で物質の状態あるいは物質に存在する欠陥を調べることが可能な手法の1つとして、産業の分野で積極的に活用されている。超音波は、物質の状態を問わずその中を伝播し、その伝播特性は物質の構造や凝集状態を反映している。そのため超音波法を用いた物質の物性研究は、計測技術の進歩に伴い精力的に行われている。超音波法では、物質のずり弾性率や縦波弾性率が計測した音速度から算出でき、またヤング率やポアソン比等の情報が得られるが、材料試験機等による弾性率評価の精度と比較して、4桁の精度で評価できることが特徴の1つである。逆に言えば超音波法は、状態の変化や外部応力等による物質の弾性率のわずかな変化を音速度の変化として高精度に観測することができる方法である。さらに音速度から求められる断熱圧縮率を通して、分子間相互作用に関する情報を得ることもできる。また超音波法は、物質の分子運動を研究する目的でも利用されている。物質が完全弾性体であるならば、伝播する超音波は、減衰せずまた音速度は周波数に依存しない。しかしながら実際の物質には、必ず内部自由度があり、超音波の周期が内部自由度の応答時間と同程度になると弾性率や粘性率が変化して、音速度や吸収量が増加する。音速度や吸収量の周波数依存性すなわちスペクトルを得ることを

超音波スペクトロスコピーといい、音速度の周波数依存性は、図1.1に示すような種々の装置を用いて測定することができる。超音波法では、誘電やNMR法と比べて、物質に加えられる変動が圧力であるのが特徴であり、観測される緩和現象は、系の熱容量や体積の変化が反映している。

音速度の測定法は、物質の種類（気体、液体、固体）や適用可能帯域等の理由から数多く存在するが、物質内に存在する熱的に励起される疎密波、つまり熱フォノンによる光散乱現象を利用するブリュアン散乱法は、物質中の音波の波数や音速度の計測に使用する方法の1つとして知られている。この方法は、表1.1に整理されるように、液体系において超音波を物質中に励起すること自体が困難となってくるGHz域における唯一の音速度測定法として利用されている。またこの方法は、音速度の非接触測定が可能であり、負荷適用時や超高圧・高温状態等極限状態下での測定に使用できるといった利点を有している。しかしながら、他の測定法に比べ音速度の測定精度が1桁低く、適用できる物性研究が制限されるといった問題点がある。

図1.1 音速度の測定法と測定精度



このブリュアン散乱法の関連する物性研究に、高周波数域における分子の回転異性化反応や振動一並進エネルギー移動過程の研究がある。液体系では、これらの緩和過程に起因する音速度分散が、MHz ~ GHz 域で観測されることが知られている。しかしながら観測される音速度の変化は数%程度であり、特にGHz域における音速度の測定精度が、緩和強度や緩和周波数を議論する際の問題点として指摘されている。また高分子材料では、産業応用の面から負荷適用時での材料物性の変化の評価が求められており、非接触法であるブリュアン散乱法は、応力場での材料評価を行なう有用な方法となる。しかしながら歪みや歪み速度の影響を定量的に議論するには、パルス法と同程度の音速度測定精度が要求される。一方パルス法は、あらかじめ測定された材料の伝播距離と計測される伝播時間から音速度を求める方法であるため、変形に伴い材料の厚み変化が生じるケースには適用できないという問題点がある。そのため、これらの問題点を解決するために、ブリュアン散乱法での音速度測定の高精度化の実現が待望されている。

近年、ブリュアン散乱法にかわる方法として、コヒーレントブリュアン散乱法と呼ばれる光励起フォノン分光法¹⁾が Tanaka *et. al.* によって開発され、広帯域で音速度の高精度測定ができる手法として期待されている。この方法と従来のブリュアン散乱法との違いをまとめたものを表 1.1 に示す。通常のブ

表 1.1 ブリュアン散乱法とコヒーレントブリュアン散乱法との比較

	フォノンの種類	散乱光の分光	周波数分解能	測定可能周波数域
BS法	熱フォノン	ファブリーペロー干渉計	< 100 MHz	2 GHz ~ 8 GHz
COBS法	光励起フォノン	光ヘテロダイン法	< 1 MHz	50 MHz ~ 10 GHz

ブリュアン散乱法では、熱フォノンによって散乱された光をファブリーペロー干渉計を使用して検出するが、周波数分解能が数十MHzであり分解能が足りないという欠点がある。一方でコヒーレントブリュアン散乱法では、2台の周波数可変CWレーザを用いて、物質中に共鳴的に生成されるコヒーレントな光励起フォノンによって散乱される光を位相敏感光ヘテロダイン検出する。この方法では、基本的にはレーザの線幅 ($< 1\text{MHz}$) で決まる周波数分解能を実現すると同時にS/Nの高い共鳴スペクトルが周波数の関数として測定される。またレーザの差周波数を制御することにより、任意の周波数の光励起フォノンを物質中に生成させることができるという長所をもっている。しかしながらこの方法は、散乱効率の高い二硫化炭素やプラスチックを用いた測定が報告されているが、実際に有機液体や高分子材料の物性研究へ適用するには、周波数可変CWレーザにより生成される光励起フォノンの強度を高強度化しなければならないという問題点がある。また、この方法による超音波スペクトロスコピーとしての研究例は全く報告されていないのが現状である。

本研究では、この方法に着目し周波数可変CWレーザにより生成される光励起フォノンの強度を向上させ、コヒーレントブリュアン散乱法が高周波数域における新たな高精度非破壊・非接触音速度測定法となりうることを検証し、液体及び高分子材料の物性研究へと応用することを目的とする。

1. 2 本論文の構成

本論文は5章で構成され、本章に続く第2章では、既往のブリュアン散乱法及びコヒーレントブリュアン散乱法の原理について説明するとともに、周波数可変CWレーザによる光励起フォノンの高強度化及び試作した装置での測定

周波数帯域や音速度の測定精度についての評価結果を報告する。第3章では、コヒーレントブリュアン散乱法をGHz域での液体系の物性研究に応用した例を示す。ここでは、異種分子間で近接する振動モードが存在する CHBr_3 — CDBr_3 及び CDCl_3 —1,1,2-TCE系での振動—並進エネルギー過程について考察する。第4章では、本研究の最大の目的である負荷適用時における材料物性の変化の評価についての研究成果を報告する。代表的な非晶性高分子であるPMMAを用いて、歪みや変形過程での歪み速度が弾性率等の力学特性に及ぼす影響や応力場でのPMMAのメチル基の分子運動について考察する。第5章で、本論文の結論をまとめた。

第2章

コヒーレントブリュアン散乱装置の試作と 液体の音速度測定

2.1 ブリュアン散乱とは

絶対零度以外の温度のすべての物質には常に熱による揺らぎが存在し、この密度揺らぎは音波として伝播する。これは熱フォノンとして、非常に幅広い波長にわたって分布しておりまたあらゆる方向に存在するため、光が物質中に入射すると必ず Bragg 反射により散乱された光が生じる。この現象はブリュアン散乱と呼ばれ、図 2.1 に示すようなある散乱角 θ の散乱光は、次式の Bragg の条件を満たす波数成分のみが寄与している。

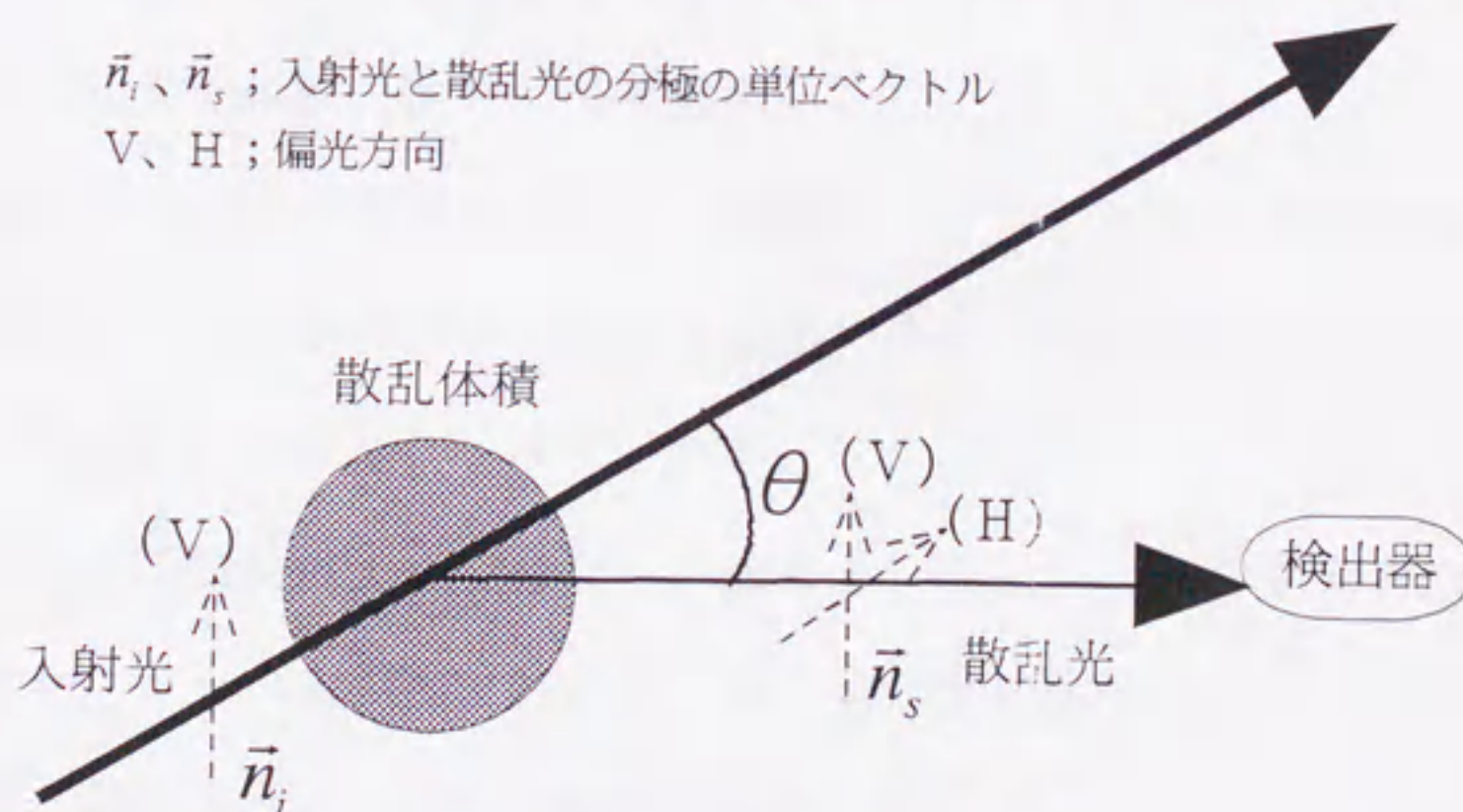


図 2.1 光散乱実験の模式図

$$k = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.1)$$

ここで、 λ_0 は入射光の波長である。また散乱光は、Doppler 効果により変調され入射光とは異なる周波数をもっている。統計力学によれば、数密度、運動量密度、エネルギー密度に対する保存則が局所的に成立し、それぞれの揺らぎ量に対する流体力学方程式から対応する揺らぎ量の相関関数が計算され、相関関数を Fourier 変換することによりスペクトル密度が得られる。(付録A、B)

2. 2 ブリュアン散乱法とその問題点

ブリュアン散乱法では、測定する散乱角 θ や試料にもよるが、GHz の周波数変調を受けた光を分光するために、ファブリーペロー干渉計が用いられる。この干渉計には、反射効率の高い2枚のミラー（エタロン板）が平行に配置されていて、波長の半整数倍が2枚のミラーの長さとも一致している光だけが透過できるようになっている。またこの干渉計では、圧電素子を用いてミラーの長さを変えるかミラー内部の空気の圧力を変化させ屈折率を変えることによって透過する光の周波数を変えることができるようになっている。しかしながらこの干渉計による分光には、次のような短所がある。

- 1) 分解能の不足。この装置のスペクトル幅は、ミラーの長さや反射率で決定されるが、その分解能は数十MHz程度である。そのためフォノンの位相測定の精度が1%程度となってしまう。
- 2) 透過する光の波長は1つではなく、波長が半整数倍異なる光も透過する。このため、ゴーストが生まれ、特に固体系で多くのフォノンモードが存在する際にスペクトルの分離が困難になる。

3) ミラーの長さや屈折率を変化させる時にその線形性が保証されていない。
等である。

ファブリーペロー干渉計では、干渉の次数ごとに等間隔の透過周波数をもつので、周波数掃引すると付録の図B.1のスペクトルが、一定周波数ごとに繰り返し現れる。その周波数間隔は *free spectral range* といい、フィネス (*finesse*) と呼ばれるブリュアン散乱測定の精度を決める要因の1つである周波数分解能を決める量 (他には、入射レーザーのレーザー線幅がある) が、*free spectral range* と1つの透過領域全半値幅の比で定義される。当然、フィネスが大きいと分解能が上がるが、次数の異なるスペクトルの重なりが生じる。そのため、通常フィネスの値は30~60程度になる。またファブリーペロー干渉計によるブリュアン分光は、単にフィネスが高いだけでなく高いコントラスト (最大透過率と最小透過率の比) が要求される。コントラストが高くないと迷光等による中心成分により、微弱なブリュアン成分が覆い隠されてしまうからである。そのためにマルチパス法²⁾や、一方で分解能を上げるために透過波長が異なるミラーを組み合わせるタンデム法²⁾等さまざまな工夫が、ファブリーペロー干渉計による分光では行なわれている。しかしながら、音速度の測定には十分な精度が得られないのが現状である³⁾。

ブリュアン散乱法では、音源である熱フォノンの強度が弱く、結果として散乱光の強度も非常に弱いという本質的な問題点も挙げられる。

2. 3 光励起フォノンによるブリュアン散乱法

レーザを用いた光励起フォノン生成の試みは、熱フォノンをこえる強度のフォノンを生成させ、測定周波数域の広帯域化を図るために行われてきた^{4,7)}。光励起フォノンの生成機構には、光吸収による熱膨張及び電歪の効果がある^{8,9)}。Eichler *et. al.*¹⁰⁾は、色素を溶かしたエタノール中に1台のマルチモードのルビーレーザのレーザ光を2本に分けたものを交差させ、レーザの縦モード間隔に等しい50 MHzの光励起フォノンの生成に成功している。また Korpel *et. al.*¹¹⁾は、1台のルビーレーザのレーザ光から光音響変調器によって差周波数が45 MHzである2つのレーザ光を作りだし、電歪効果を利用して水中に45 MHzの光励起フォノンを発生させている。しかしながらこのような方法は、生成できる光励起フォノンの周波数が限られ、超音波スペクトロスコピーとしての手法とはなりえないという短所がある。また光励起フォノン生成に基いた方法の1つに誘導ブリュアン散乱法^{6,12)}があるが、誘導放射される散乱光の方向が後方散乱に限定されるため、散乱角を変化させることができないという欠点がある。

近年レーザ技術の進歩にともない高出力のレーザが市販で入手できるようになり、測定周波数の広帯域化が実現されつつある。Nelson *et. al.*^{13,14)}は、超短パルスレーザを用い媒質中に過渡的な回折格子を生成させることによって、コヒーレントフォノンというよりはバースト波に近いものであるが、数10 MHzから10 GHzにおける周波数域において光励起フォノンの生成・検出に成功している。彼らは、Nd-YAGレーザを用いて光励起フォノンを生成させ、励起光とは異なる角度から Bragg 条件を満たすように別の光を入射させてその回折光を検出している。しかしながら実験において報告されている音速度

の測定精度は、1.0%程度となっている。光励起フォノンの手法は、散乱光の高強度化や周波数域の広帯域化を図る有用な方法である。しかしながら、音速度の精度を高精度化するためには、散乱に寄与している光励起フォノンの波数の決定精度と変調された周波数を高精度で決定することが必要不可欠である。

2. 4 散乱光の光ヘテロダイン検出とコヒーレントブリュアン

散乱法

従来のブリュアン散乱法では、散乱光の分光に前述のファブリーペロー干渉計が用いられるが、この干渉計に替わる散乱光の分光法として、散乱光を光ヘテロダイン法で検出する手法がある¹⁵⁾。この方法では、同一のレーザ光を干渉させたビート信号を検出しているため、レーザのスペクトル幅と揺らぎの影響は相殺されており、またファブリーペロー干渉計では達成不可能な分解能とレーリ散乱法で用いる光子相関法では得られない広帯域性等の利点をもっている。光ヘテロダイン法を用いたブリュアン散乱測定法としては、散乱光の光ヘテロダイン信号を高速高感度のアバランシェフォトダイオードを用いて検出する光ビート分光ブリュアン散乱法が、Matsuoka *et. al.*¹⁶⁾によって報告されている。この方法では、測定可能周波数帯域やS/N等の問題があるが、1 MHzの分解能が実現でき、分解能は、レーザ光の指向性から決まる波数の曖昧さで決まる。またHattori *et. al.*¹⁷⁾は、シングルモードで出力が安定したレーザとしては最高クラスである1 W級のアルゴンイオンレーザを用いて測定周波数域の広帯域化を図り、二硫化炭素で1.7 GHzでのスペクトル測定を報告している。しかしながら、音源が熱フォノンであり、S/Nや得られる音速度の測定精度の問題点は完全には解消されていない。

熱的に励起された熱フォノンによって散乱された光は、必然的に熱フォノンと同程度に揺らぐ光となる。光のスペクトル密度は、フィルターを通過する光の強度の平均値として観測され、分解能はそのフィルターのバンド幅で決まる。しかしながら分解能を上げていくと、必ず光の強度の揺らぎが無視できなくなり、 S/N が減少するという問題点にぶつかってしまう。つまり音源が熱フォノンである限り、ビート分光ブリュアン散乱では、高分解能化と S/N は相矛盾することになる¹⁸⁾。この問題を解決するためには、コヒーレントな音源を励起する以外に方法はない。これを実現した測定法が、Tanaka *et. al.*によって提案されたコヒーレントブリュアン散乱法¹⁾である。コヒーレントブリュアン散乱法では、周波数可変CWレーザを用いて物質中に共鳴的に生成される任意の周波数の時間的にも空間的にも極めてコヒーレントな光励起フォノンを音源とし、また各瞬間では幅のない単一周波数の光励起フォノンを生成できる。一方で分解能は、レーザの線幅より小さくしてもかまわない。レーザの線幅による制限がないのは、揺らぎまで含めてレーザの差周波数と完全に同一の周波数の光励起フォノンが生成され、散乱の際の周波数変調によって散乱光の周波数揺らぎは、ローカル光の揺らぎと同期しているからである。

コヒーレントブリュアン散乱法では、散乱光の検出にクロスビーム法を採用しており、散乱に寄与している波数と共鳴周波数の決定精度で決まる音速度の測定精度は、実験的に0.1%程度となるといった利点を有する方法である。しかしながらこの方法は、装置のテストとして散乱効率の高い二硫化炭素やプラスチックを用いた共鳴スペクトルの検出が報告されているものの、広帯域のフォノンスペクトロスコーピーの手法として応用されていないのが現状である。

コヒーレントブリュアン散乱法では、共鳴スペクトルを周波数の関数として観測するために連続的に光の差周波数を掃引する必要がある。そのためこの

方法では、周波数可変CWレーザを用いることが必要不可欠な条件となる。Tanaka *et. al.*は、コヒーレントブリュアン散乱法において、光源として100 mWと10 mWの周波数可変CWレーザを採用しており、周波数の掃引には、安定に周波数の掃引を行なうため低出力側のレーザを利用している。これは、現在の市販の周波数可変CWレーザで周波数の掃引を安定に行なうには、低出力のレーザが有利であることに起因している。しかし上記のレーザ出力で熱フォノンをこえる強度の光励起フォノンを生成させるためには、前節で触れた光励起フォノンの生成機構の内、光吸収による熱膨張効果を利用しなければならない。したがって通常の透明な有機液体や高分子材料の物性研究への適用は、困難であると言わざるをえない。この問題点を解決するためには、電歪効果の光励起フォノンの生成機構により熱フォノンをこえる強度の光励起フォノンを生成する必要がある。またその際の測定周波数帯域や音速度の測定精度に関する知見は得られていないのが現状である。

2. 5 コヒーレントブリュアン散乱法の原理

2. 5. 1 光励起フォノンの生成

図2.2に光強度の回折格子よるフォノン生成の原理を模式的に示す。図には、偏光方向が等しく周波数の僅かに異なる ($\omega_1 \neq \omega_2$) レーザ光が交差角 θ で重なっている。これらのレーザ光をフォノン励起光と定義する。ここで、 k_1 及び k_2 は波数であり、 I_1 及び I_2 はレーザ光強度である。またレーザ光の電場をそれぞれ

$$E_1 \exp[i(k_1 \cdot r - \omega_1 t)] \quad E_2 \exp[i(k_2 \cdot r - \omega_2 t)] \quad (2.2)$$

と置く。ここで、添字1、2は各レーザ光を示し E_1 及び E_2 は電場強度を示し

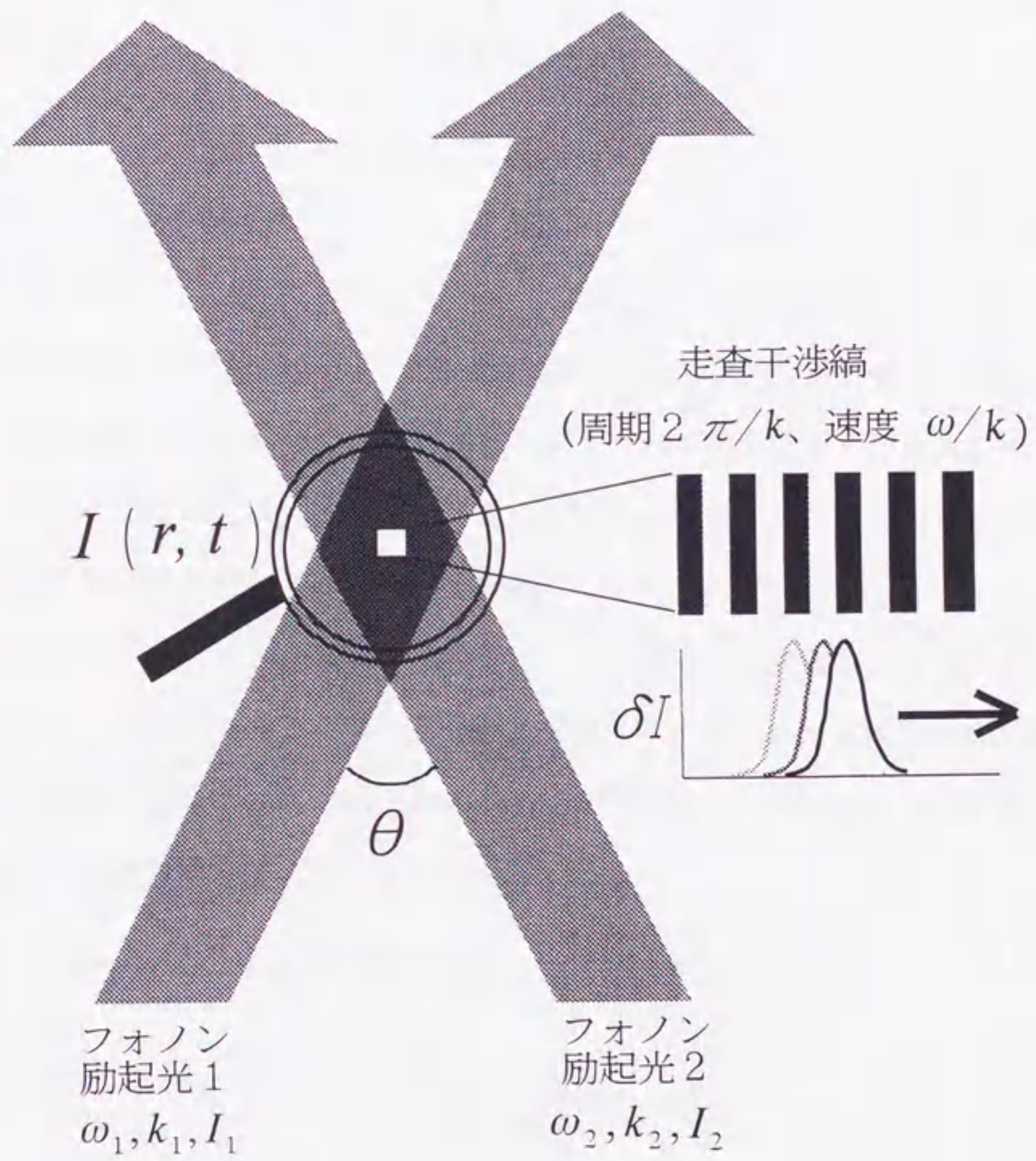


図 2. 2 光励起フォノン生成の模式的表現

ている。図に示した交差領域での光の強度分布は、

$$I(r, t) = I_1 + I_2 + \delta I(r, t) \quad (2.3)$$

で表される。ここで、

$$\delta I(r, t) = \text{Re}\{2E_1E_2 \exp[i(k \cdot r - \omega t)]\} \quad (2.4)$$

であり、また上式での波数ベクトル及び周波数は、

$$k = k_2 - k_1 \quad \omega = \omega_2 - \omega_1 \quad (2.5)$$

である。 $\omega \ll \omega_1 \neq \omega_2$ が成り立つとき、波数ベクトルの大きさは式 2.1 で記述される。式 2.4 に示すように、ビームの交差している領域には、周期 $2\pi/k$ で速度が k/ω で動く光強度の回折格子が形成される。そして光の強度分布に対応して密度の変化を引き起こす機構が存在するならば、回折格子の速度が物質の音速度に一致するときに共鳴的にフォノンが生成される。また光励起フォノンの共鳴周波数は、波数（交差角 θ ）を変えることによって変化する。

光が密度の変化を引き起こす機構には、電歪効果と光の吸収による熱膨張効果がある。そして交差した光の重ね合わせにより生成された光電場強度の縞により誘起される密度 $\rho = \rho_0 \exp[i(k \cdot r - \omega t)]$ と温度 $T = T_0 \exp[i(k \cdot r - \omega t)]$ の変化を記述する流体力学方程式は、次式で与えられる⁹⁾。

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - \frac{c^2}{\gamma} \nabla^2 \rho - \frac{\eta}{\rho_0} \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \rho - \frac{c^2 \beta \rho_0}{\gamma} \nabla^2 T = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{n^2 - 1}{2} \right) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \nabla^2 \delta I \quad (2.6)$$

$$\rho_0 C_v \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T - \frac{C_v (\gamma - 1)}{\beta} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{4\pi} n c_l \alpha \delta I \quad (2.7)$$

ここで、 ρ_0 は密度の平衡値、 c は音速度、 γ は比熱比、 η は減衰定数、 β は熱膨張係数、 n は屈折率、 C_v は定積熱容量、 λ は熱伝導度、 c_l は光速度、そして、 α は光吸収係数である。式 2.6 及び式 2.7 の右辺の項は、電磁場の存在下での電歪及び光吸収効果を示しており、電場強度の 2 乗の低周波数成分のみが考

慮されている。また Lorenz-Lorentz の法則が、電歪結合定数を計算する上で仮定されている。

得られる密度揺らぎの定常解は、式 2.6 及び式 2.7 より、温度の揺らぎの項を消去し

$$\rho(r, t) = \text{Re} \left\{ \rho(k, \omega) \exp[i(k \cdot r - \omega t)] \right\}$$

$$\rho(k, \omega) = \frac{E_1 E_2}{4\pi} \left[\frac{n c \alpha \beta \rho_0 c_s^2 k^2 \frac{1}{\gamma} + \left(\frac{n^2 - 1}{2} \right) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) k^2 (i \rho_0 C_v \omega - \lambda k^2)}{\left(-\omega^2 + \frac{c_s^2 k^2}{\gamma} - \frac{\eta}{\rho_0} k^2 i \omega \right) (i \rho_0 C_v \omega - \lambda k^2) + i \frac{\gamma - 1}{\gamma} \rho_0 C_v c_s^2 k^2 \omega} \right] \quad (2.8)$$

で与えられる。ここで、右辺の分子で示されるように、電歪効果と光吸収効果では位相が 90 度異なっており、一方でこの事実を利用することにより、試料中でのフォノン生成の機構についての情報を知ることができる。

2. 5. 2 クロスビーム光ヘテロダイン法による光分光

図 2.3 は、コヒーレントブリュアン散乱法で用いられるクロスビーム光ヘテロダイン法の模式図を示している。この方法で使用するレーザ光を、図に示すようにそれぞれプローブ光及びローカル光と定義する。この光学系では、フォノン励起光との干渉を避けるためにフォノン励起光とは偏光方向の異なるレーザ光がフォノン励起光と重ね合わされていることと、プローブ光を $2\pi f$ だけ周波数変調させることが特徴である。この方法では、共鳴条件が満たされるときプローブ光が光励起フォノンにより強く散乱されるが、この散乱光は、自動的にローカル光の光路に一致し、また Doppler 効果により $\omega_2 + 2\pi f$ の周波数になる。そのため、交差領域を直進するローカル光と重なってできる周波数 $2\pi f$ の電気信号がフォトダイオード (PD1) で検出される。

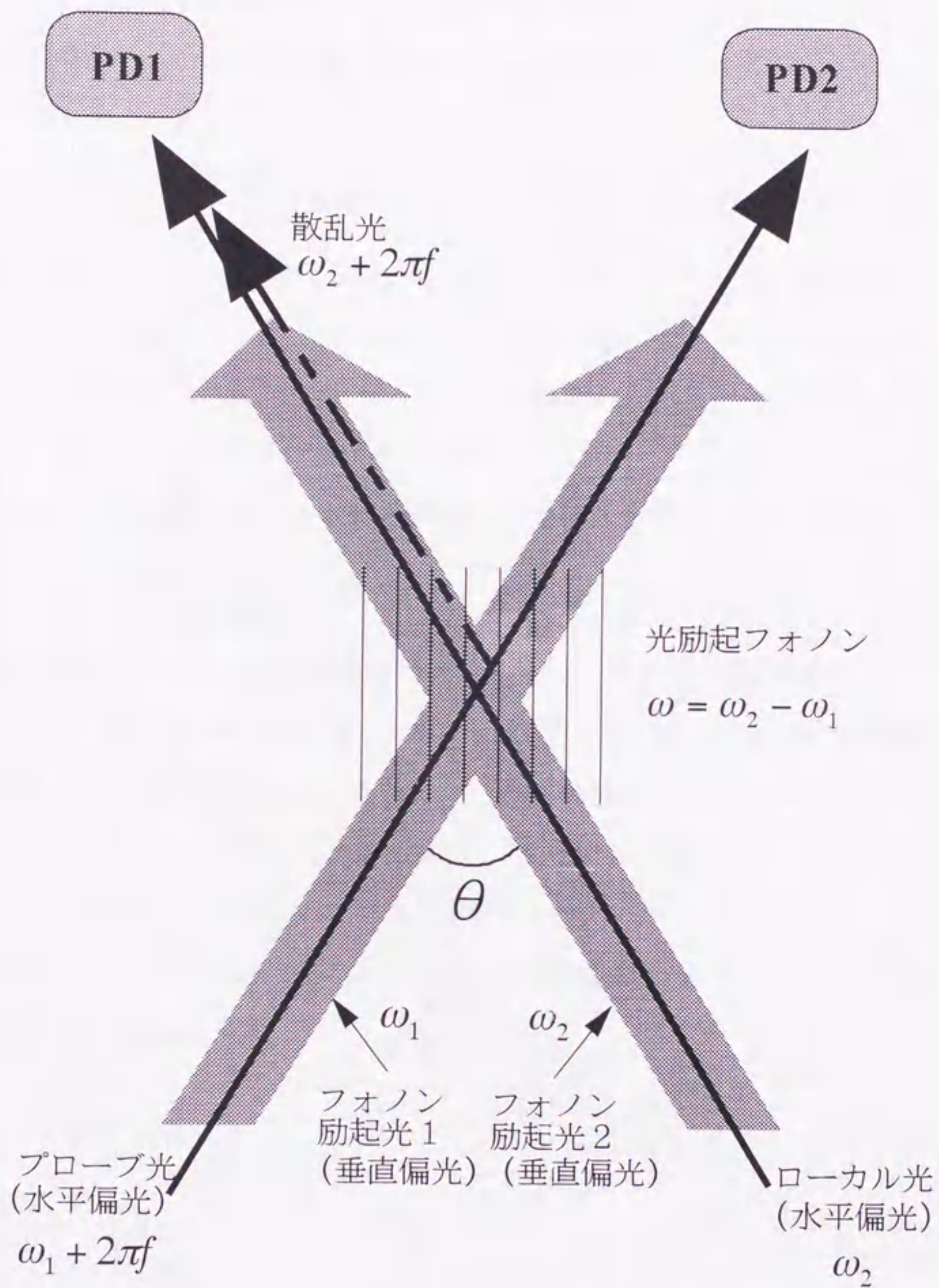


図2.3 クロスビーム光ヘテロダイン法の模式図

したがって波数の決定精度は、フォノン励起光の交差角 θ の決定精度で決まる。角度の決定には、市販の高分解能回転テーブルを用いれば十分である。

散乱光の電場は、

$$E_s(R, t) = -\frac{k^2 E_p n_p \cdot n_l}{4\pi\epsilon_0 R} \exp\{i[k \cdot R - (\omega_2 + 2\pi f)t]\} \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \rho(k, \omega) \exp(-i\omega t) \quad (2.9)$$

で与えられ、ここで、添字 l 及び p はローカル光及びプローブ光を示し、 E_p はプローブ光の電場、 n_l, n_p は、それぞれローカル光及びプローブ光の単位偏光ベクトルを示している。光ヘテロダイン信号の電場は、

$$E(R, t) = n_l [E_l \exp(-i\omega_2 t) + E_s(R, t)] \quad (2.10)$$

で記述され、実際に測定される光検出器からの電流信号 $\text{Re}\{\rho \exp[-i(2\pi f t)]\}$ は、

$$i_\infty(t) = b \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} (n_l \cdot n_p) E_l E_p (\text{Re}(\rho_{k, \omega}) \cos 2\pi f t - \text{Im}(\rho_{k, \omega}) \sin 2\pi f t) \quad (2.11)$$

で表される。ここで b は装置定数であり、 E_l はローカル光の電場である。この方法では、光チョッパーは必要とせず、光励起フォノンの生成と散乱光の検出に同一のレーザ光を使用する。そしてレーザの差周波数を変化させ、フォトダイオード (PD 2) で検出される $\cos 2\pi f t$ (交差領域を通過するプローブ光とフォノン励起光 1 の重ね合わせでできる信号) をリファレンス信号として位相敏感光ヘテロダイン検出することにより、共鳴周波数域で共鳴スペクトルの実部及び虚部が検出される。

2. 6 コヒーレントブリュアン散乱測定装置の試作

2. 6. 1 光励起フォノン強度の推算

ここでは、光励起フォノン強度の高強度化を行なう際の目安となる熱フォノンの強度と電歪効果で生成できる光励起フォノンの強度とを比較する。光励起フォノンが電歪効果によって生成されているとすると、式2.6及び式2.7に対する密度揺らぎの定常解が、

$$\rho(r, t) = \text{Re}\{\rho(k, \omega) \exp[i(k \cdot r - \omega t)]\}$$

$$\rho(k, \omega) = \frac{c_s^2 \beta \rho_0 k^2 \left(\frac{n^2 - 1}{2}\right) \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right) E_1 E_2}{2\pi(\omega^2 + i(\eta/\rho_0)k^2\omega - c_s^2 k^2)(i\rho_0 C_p \omega - \lambda k^2)} \quad (2.12)$$

で表すことができる。このとき、生成される光励起フォノンの強度は、

$$S(k, \omega) = \frac{\rho_0 c_s^3}{4} \left| \frac{\rho(k, \omega)}{\rho_0} \right|^2 = \frac{c_s^7 \beta^2 k^4 I_1 I_2 \left(\frac{n^2 - 1}{2}\right)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2}{16\pi^2 \rho_0 C_p^2 \left[(\omega^2 - c_s^2 k^2)^2 + (\eta k^2 \omega / \rho_0)^2 \right] \left[\omega^2 + (\lambda k^2 / \rho_0 C_p)^2 \right]} \quad (2.13)$$

となる。ここで、 C_p は、定圧熱容量である。一般に $c_s k \gg (\lambda k^2 / \rho_0 C_p)$ と仮定することができ、共鳴するとき、すなわち $\omega = c_s k$ であるとき、式2.13は、

$$S(k, c_s k) = \frac{c_s^3 \beta^2 I_1 I_2 \left(\frac{n^2 - 1}{2}\right)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2}{16\pi^2 \rho_0 C_p^2 (\eta / \rho_0)^2 k^4} \quad (2.14)$$

となる。一方、図2.2の条件で通常のブリュアン散乱に寄与する熱フォノンの強度は、レーザ光の交差する領域の体積（散乱体積）を V として

$$S_0 = k_B T_0 c_s / V \quad V \approx d^3 / \sin\theta \quad (2.15)$$

で与えられる。ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T_0 は温度の平衡値、 d はレー

ザビームの直径である。 $\theta = 4$ 度($k = 1.24 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)、 $d = 0.35 \times 10^{-1} \text{ cm}$ の条件で、トルエンの293 Kでの物性値、 $n = 1.5$ 、 $\rho_0 = 0.866 \text{ g/cm}^3$ 、 $\eta/\rho_0 = 5.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $C_p = 1.76 \text{ J/Kg}$ 、 $\beta = 1.07 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 、 $c_s = 1,300 \text{ m/s}$ を用いて見積もった熱フォノンの強度は、 $8.6 \times 10^{-13} \text{ W/cm}^2$ となる。一方光励起フォノンの強度は、フォノン励起光として10 mWのレーザ ($I_1 = I_2 = 10 \text{ W/cm}^2$) を使用したとすると $2.0 \times 10^{-13} \text{ W/cm}^2$ となる。コヒーレントブリュアン散乱法では、フォノン励起光以外にプローブ光やローカル光を作る必要がある点を考慮すると、少なくとも100 mW以上の出力の周波数可変CWレーザが、熱フォノンより十分強い強度の光励起フォノンを生成するために必要であるといえる。

2. 6. 2 高出力周波数可変CWレーザの採用

前節の計算から、コヒーレントブリュアン散乱法を物性研究へ応用するためには、100 mW、できればそれ以上の出力のレーザが必要不可欠であると考えることができる。そこで本研究では、光源として連続波で200 mWの出力が可能なNd-YAGの第2高調波周波数可変CWレーザ (Lightwave Electronics, Model 140-5320-200) を導入した。200 mWの出力は、この種類のCWレーザとしては最高クラスにある。ただし、コヒーレントブリュアン散乱法では2台のレーザを使用する必要があり、またその波長は5桁の精度で一致していなければならない。本研究では、Lightwave Electronics 社に依頼し上記の条件を満たすように試作したレーザを使用している。このレーザの仕様を表2.1にまとめた。

表 2.1 レーザ仕様

波長	532 nm
連続波出力	200 mW
レーザー媒質	Nd: YAG
非線形媒質	Mg: LiNbO ₃
線幅	< 10kHz/msec
ジッター	< 300kHz/sec
ドリフト	< 600MHz/h
振幅雑音	< 0.2 % rms
コヒーレンス長	> 1000 m
掃引帯域	10 GHz
掃引方式	Volt (2 MHz/mV)
掃引速度	3 MHz/sec (MAX)
冷却方式	空冷式

試作したレーザーでは、外部から電圧を印加してレーザー媒質の温度を変化させることにより、差周波数を 0 Hz から 10 GHz の範囲で任意の値に設定できるようになっている。しかしながら、周波数のドリフトが約 600 MHz/h と大きいために、同一の外部電圧に対する差周波数の再現性が得られない。そのために 2 台のレーザーから作る光ヘテロダインビート信号を高速光検出器（浜松フォトニクス、S4753）で検出して、スペクトラム・アナライザー（Hewlett Packard、8595E）を用いて差周波数を観測している。

共鳴スペクトルを周波数の関数として観測するためには、周波数の掃引を一定間隔で行なうことが必要不可欠な条件である。しかしながら、試作したレ

ーザでは差周波数が不安定であり、目的の範囲（共鳴周波数を含む50～100 MHz）を一定方向に一定の間隔で掃引することが困難であった。

市販の周波数可変CWレーザは、200 mW程度の出力が限界となっている。この原因としては、周波数の変化を非線形媒質結晶の温度変化で行なっているという点を挙げるができる。周波数をただ変調させるだけであるならば、現在のスペックで十分である。しかしながらコヒーレントブリュアン散乱法では、共鳴スペクトルとして信号を検出するために、少なくとも1 MHz程度の安定度が周波数の掃引に対して要求される。そのため、レーザ出力を維持することを前提とするならば、レーザの改良、特に空冷式を別方式に変更する必要がある。コヒーレントブリュアン散乱法において問題となるのは、発生する熱により非線形媒質結晶の温度が不安定になることである。試作したレーザでは、レーザが発振しているときの非線形媒質結晶の温度が、331.0 Kと333.4 Kであり、周波数の変化は、約0.2 Kの温度内で行われている。またこの種類のレーザは、レーザヘッド部の温度を室温に維持していなければならない。そこで、製作する装置では、熱を効率よく除去するために試作の水冷式の温度コントロールユニット（設定温度 22 ± 0.1 K）を導入し、さらにレーザ周辺の空気の温度を水の温度近傍に保つためのユニットを設置した。温度制御システムを試作することにより、製作した装置では、ドリフトにより差周波数が高周波数側に徐々に変化する傾向があるものの、1 MHzの分散で安定させることができた。この値は、表2.1に示したレーザ仕様のジッターの値に近いものであるといえる。またレーザ出力は、周波数掃引に影響されず安定であった。

1 MHz の差周波数の安定性が得られたことから、本実験では以下の内容の制御プログラムを作成した。

- 1) 目的の差周波数 (± 1 MHz) になるまで外部電圧をレーザ仕様の掃引速度で印加する。
- 2) その後、差周波数を 1 秒に 1 回コンピュータで取り込むとともに、 ± 1 MHz の範囲内になるように電圧値を 1 秒に 1 回の割合で制御する。
- 3) 目的の差周波数 (± 1 MHz) でのデータを 2 点測定するまで、1 秒に 1 回電圧値を制御しつつ差周波数と検出信号を範囲外のデータを含めてすべて測定する。
- 4) その後、差周波数の設定値を 1 MHz ずらす。
- 5) 3) と 4) を共鳴スペクトルを測定するまで繰り返す。

なお共鳴スペクトルは、平均 15 分の時間で測定することができる。

本研究では、この改良したレーザを用いてコヒーレントブリュアン散乱装置を製作した。実験では、一方のレーザから 180 mW のフォノン励起光 (垂直偏光) と 0.5 mW 程度のローカル光 (水平偏光) を作り、またもう一方のレーザから 60 mW のフォノン励起光 (垂直偏光) と 60 mW のプローブ光 (水平偏光) を作った。ここでローカル光の出力は、使用する高感度光検出器であるバンド幅 15 MHz の低雑音トランスインピーダンス増幅器を内蔵したシリコン PIN フォトダイオード (浜松フォトニクス、S2858-01) への入射光量の制約から 0.5 mW 程度にしている。

この条件で見積もった電歪効果により生成される光励起フォノンの強度は、 $2.2 \times 10^{-11} \text{ W/cm}^2$ であり、製作したコヒーレントブリュアン散乱装置では熱フォノンより十分大きい強度のコヒーレントフォノンを試料に励起していると考えられることができる。

2. 6. 3 測定システム

図 2. 4 に、製作した実験システムのブロック図を示す。

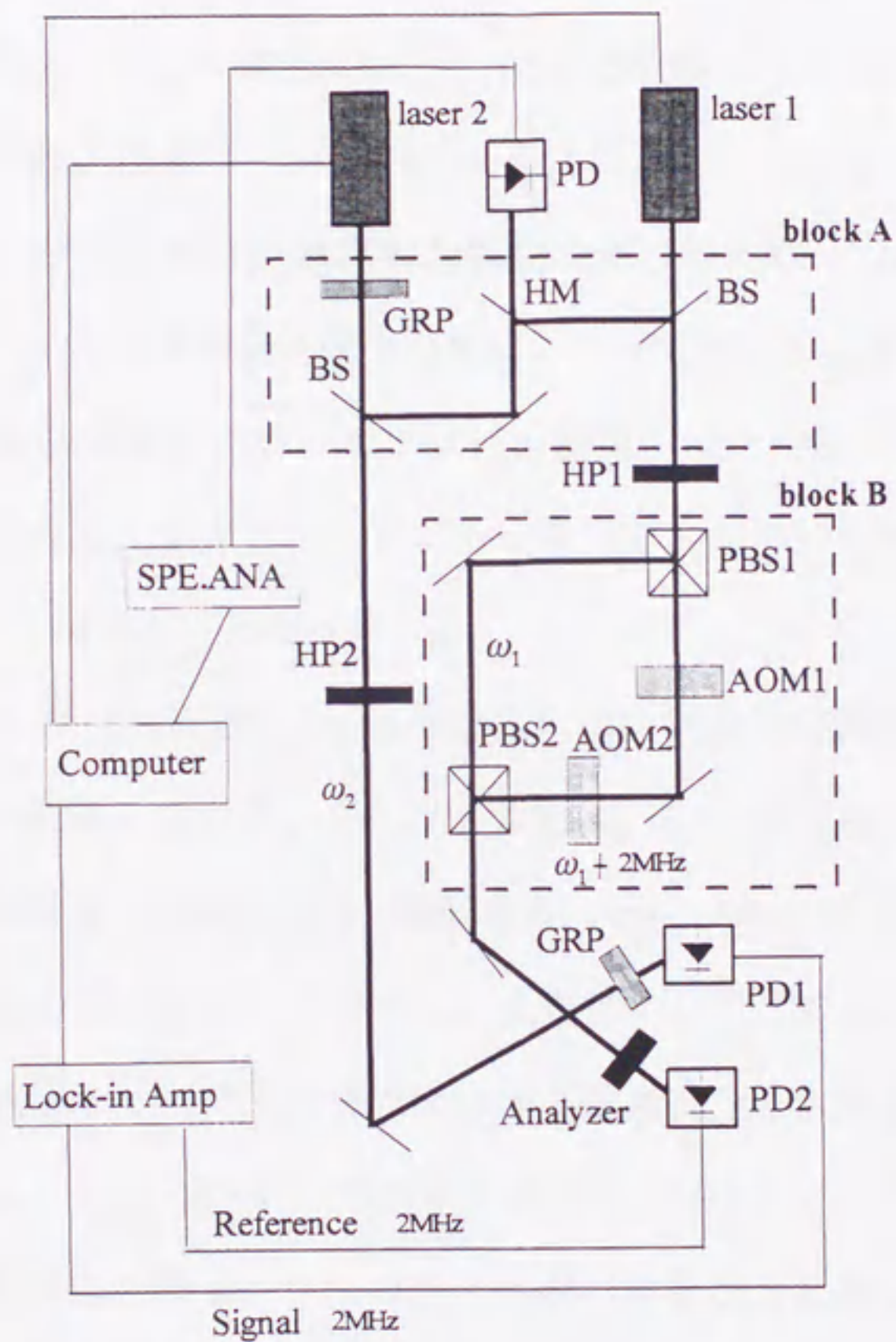


図 2. 4 実験システムのブロック図

Analyzer; 偏光板、AOM; 光音響変調器、BS; ビームスプリッター、GRP;
 グランレーザプリズム、HM; ハーフミラー、HP; $\lambda/2$ 波長板、PD; 光検出器

差周波数の制御は、ブロック A で行われており、2 台のレーザー光の 1 部がビームスプリッター (BS) (反射率 1%) で取り出されハーフミラー (HM) 上で重ねられる。そのビート信号を前述のフォトダイオードで検出している。

ブロック B は、レーザー光をフォノン励起光 1 (垂直偏光) とプローブ光 (水平偏光) とに分離し、再び同一光軸上に重ねるためのユニットである。レーザー 1 の光 (周波数 ω_1 、水平偏光) は、 $\lambda/2$ 波長板 (HP 1) によって偏光面が 45 度回転され、偏光ビームスプリッター (PBS 1) により偏光方向が直交した 2 つの光に分けられる。垂直偏光成分の光 (周波数 ω_1) は、フォノン励起光 1 である。一方、水平偏光成分の光はプローブ光であるが、その周波数は、光音響変調器 AOM 1 により -80 MHz 変調されその後 AOM 2 により $+82 \text{ MHz}$ 変調される。偏光ビームスプリッター (PBS 2) で重ねる時点での周波数は ($\omega_1 + 2 \text{ MHz}$) となっている。

レーザー 2 の光 (周波数 ω_2 、水平偏光) は、フォノン励起光 2 とローカル光を作るために使用している。レーザー 2 の光は、 $\lambda/2$ 波長板 (HP 2) によってフォノン励起光 2 (周波数 ω_2 、垂直偏光) とローカル光 (周波数 ω_2 、水平偏光) を重ね合わせた光となっている。ただしレーザー 2 の光には、گرانレーザープリズムを使用しレーザー光の消光比 (垂直偏光成分と水平偏光成分の比) を大きくしている。これは、レーザーの消光比が $1/100$ であるため、 200 mW のレーザーを使用した場合、ローカル光が数 mW となるためである。本装置では、前述の光検出器への入射光量の制約から、ローカル光は 0.5 mW 程度にしている。

レーザー 1 及びレーザー 2 の光は、集光レンズ (焦点距離 500 mm) を用いて絞られ試料内で交差される。共鳴条件が満たされるとき、試料内に周波数 ($\omega_2 - \omega_1$) の光励起フォノンが生成される。このとき、プローブ光 (周波数 ω_1)

+2 MHz) は、生成される光励起フォノンによって散乱されるが、この散乱光は、自動的にローカル光の光路に一致し、また Doppler 効果により $\omega_1 + 2 \text{ MHz} + (\omega_2 - \omega_1) = \omega_2 + 2 \text{ MHz}$ の周波数になる。ブラッグ反射では、偏光は保存されるため、この散乱光は水平偏光である。グランレーザプリズムを用いてフォノン励起光 2 (垂直偏光) をカットした後、このプリズムを通過する散乱光 (周波数 $\omega_2 + 2 \text{ MHz}$ 、水平偏光) とローカル光 (周波数 ω_2 、水平偏光) による周波数 ; $\omega_2 + 2 \text{ MHz} - \omega_2 = 2 \text{ MHz}$ の光が、フォトダイオード (PD1) で検出される。また試料を通過するプローブ光とフォノン励起光 1 を偏光板を通したのち、フォトダイオード (PD2) 上で重ねることにより、試料中の光強度の変調にコヒーレントな電気信号が生成できる。この信号を 2 位相ロックインアンプ (Palo Alto Research model 200) のリファレンス信号として用いることにより、式 2.11 に示すように光強度変調に対し同相成分、90 度位相遅れを持った成分の 2 つの成分が、周波数の関数として測定される。2 MHz の電気信号は、実際にはロックイン・エクステンダー (NF 回路設計ブロック、5571) で 2 kHz に変換されロックインアンプに入力されている。ロックインアンプは、RS 232C インターフェイスを介してコンピュータと接続されており、その値が、1 秒に 1 回、差周波数とともにコンピュータに取り込めるようにしている。

2.7 装置の評価

2.7.1 試料

試料には、トルエン、1,1,2トリクロロエタン、ブromoホルム、ブromoホルム-d、クロホルム-d及び蒸留水を用いた。ブromoホルム-d及びクロホルム-dは Aldrich 社製のものを使用し、その他の有機液体では和光純薬工業製の特級試薬を用いた。実験はすべて298 Kで行われた。音速度の測定帯域は、使用するフォトダイオードとスペクトルアナライザーの周波数帯域から、100 MHzから1.5 GHzとした。

2.7.2 音速度の測定精度評価

図2.5は、位相敏感光ヘテロダイン検出によって観測された240 MHz近傍でのトルエンの共鳴スペクトルの実部と虚部を示している。

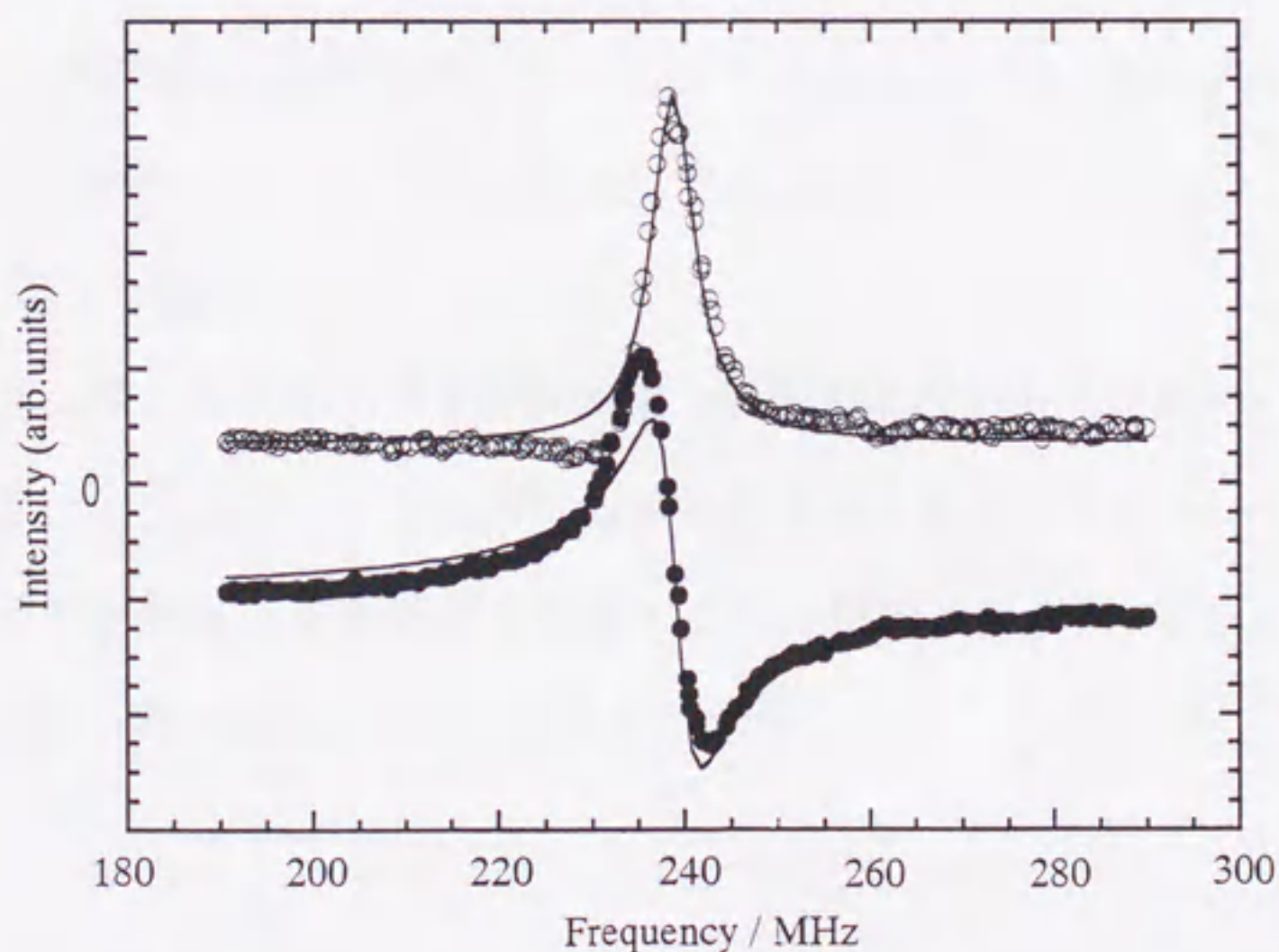


図2.5 トルエンで観測された共鳴スペクトル

本実験では、式 2.12 を変形して得られる式 2.16 及び式 2.17 を用いてスペクトルの解析を行い共鳴周波数を求めた。

$$\operatorname{Re}(\rho_{k,\omega}) = \frac{(\omega^2 - \omega_0^2)k^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\eta k^2 / \rho_0)^2 \omega^2} + A \quad (2.16)$$

$$\operatorname{Im}(\rho_{k,\omega}) = \frac{\eta \omega k^4 / \rho_0}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\eta k^2 / \rho_0)^2 \omega^2} + B \quad (2.17)$$

ここで、A 及び B は定数である。実際のスペクトルには、セルからの迷光による 2 MHz の信号が共鳴周波数域以外の周波数域にも存在している。そのため、解析用のベースラインとして A 及び B を導入している。図 2.5 の実線は、共鳴周波数 (ω_0) をパラメータとして式 2.16 及び式 2.17 を用いてスペクトルにフィティングした曲線である。また本実験では、共鳴周波数として実部で得られる共鳴周波数と虚部で得られる共鳴周波数の平均値を採用している。図 2.5 の共鳴スペクトルの共鳴周波数は、239 MHz となり、実部で得られた共鳴周波数と虚部で得られた共鳴周波数の差は、280 kHz であった。共鳴周波数の解析による誤差は、 $\pm 0.05\%$ となっている。試料の音速度は、 ω_0/k から見積もることができ、得られた音速度は、1,304 m/s となり文献値¹⁹⁾とよい一致を示した。

トルエンは、本実験の測定周波数域では緩和過程が観測されないことが知られている¹⁹⁾。したがって音速度の周波数依存性を測定することにより、試作した装置での音速度の測定精度を評価することができる。図 2.6 に、トルエンでの音速度の周波数依存性の実験結果を示す。

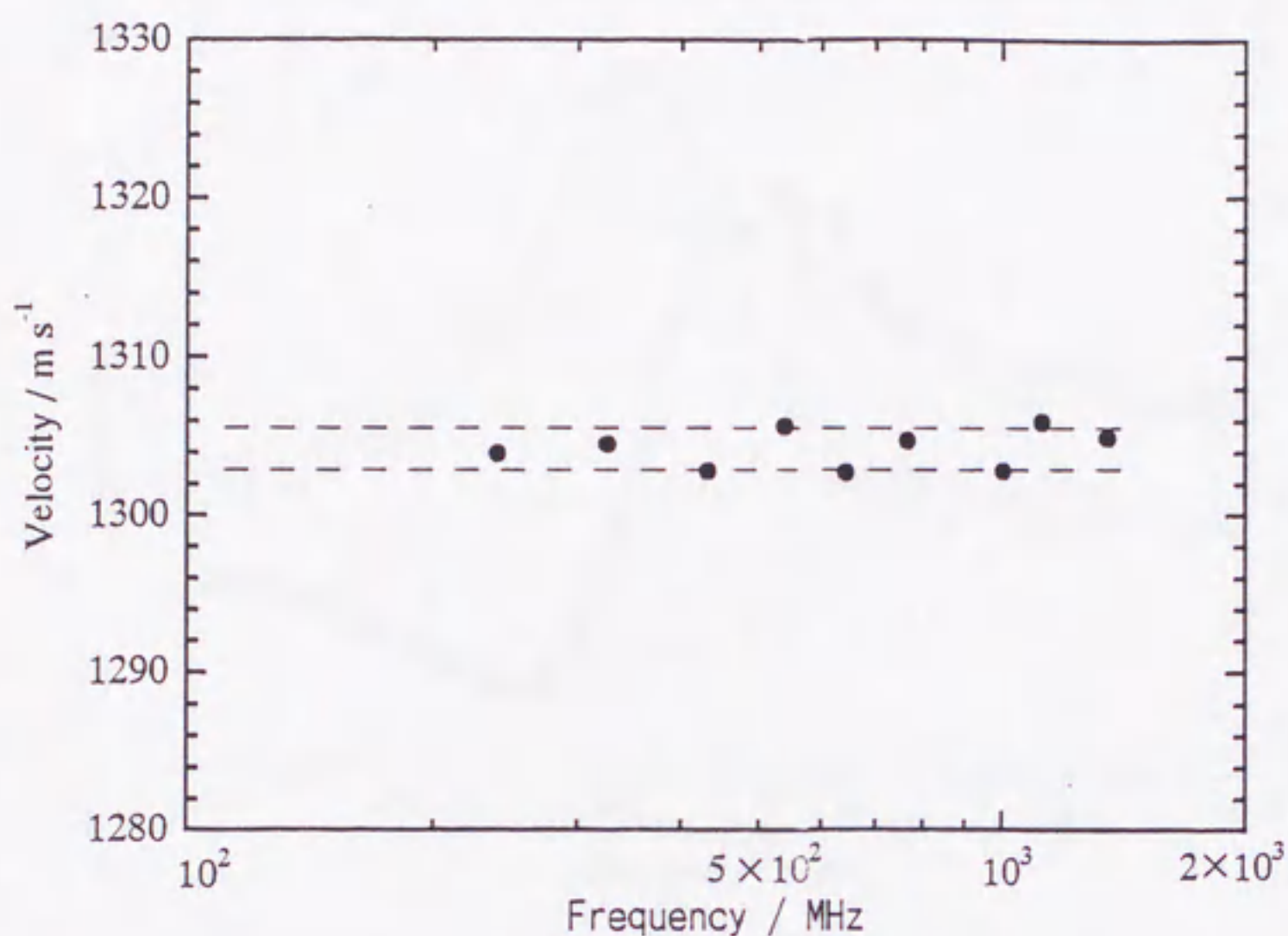


図 2.6 トルエンの音速度の周波数依存性

音速度は、測定周波数域において±0.1%の誤差で一致する結果となった。また共鳴周波数の解析による誤差は、すべての実験データに対して±0.1%以内であることが確認できた。今回の測定結果は、試作したコヒーレントブリュアン散乱装置が100MHzから1.5GHzの周波数域で音速度を±0.1%の精度で測定できることを示している。

図 2.7—10 に、実際に測定周波数域で観測されたトルエンの共鳴スペクトルの例を示す。

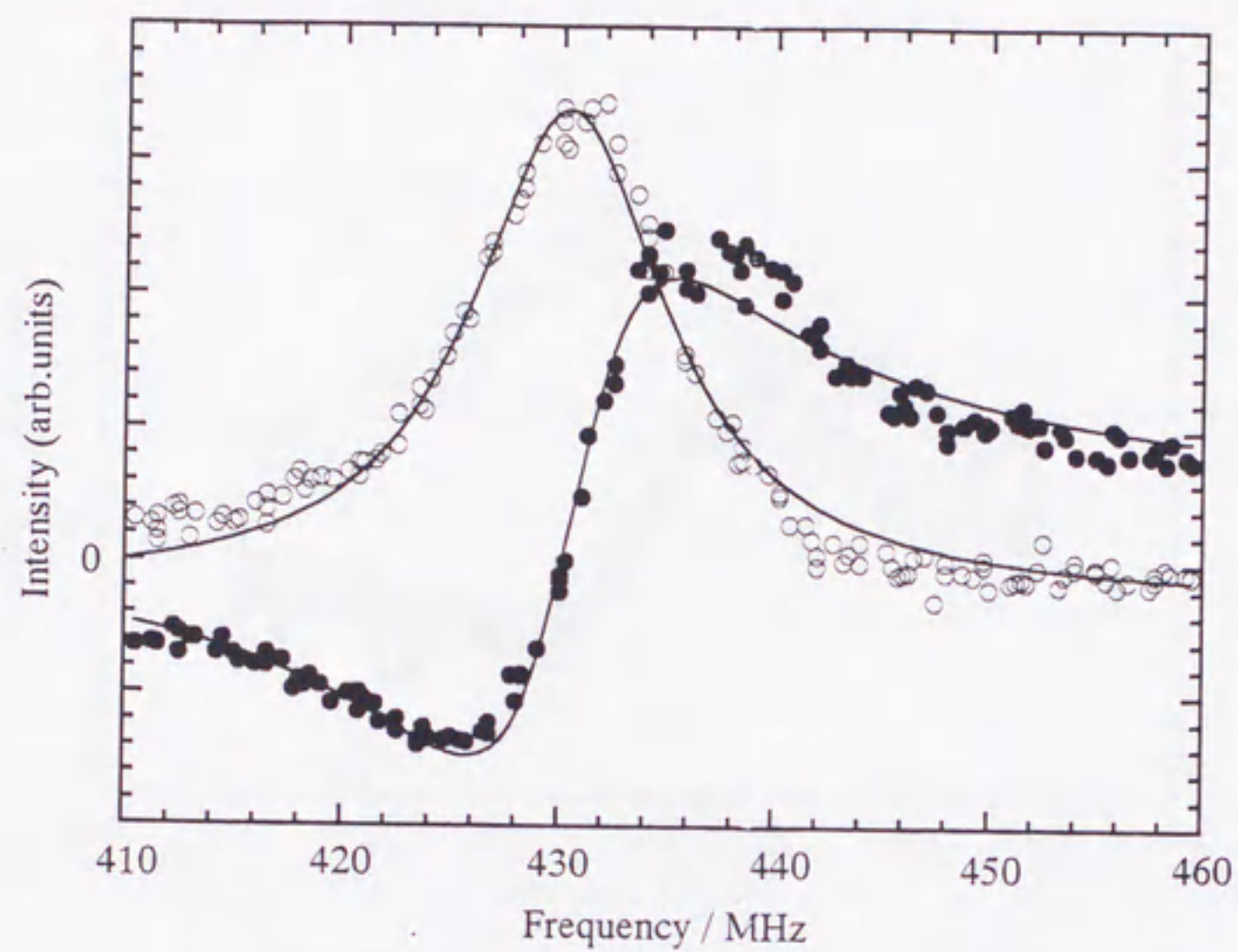


図 2.7 430 MHz 近傍で観測された共鳴スペクトル

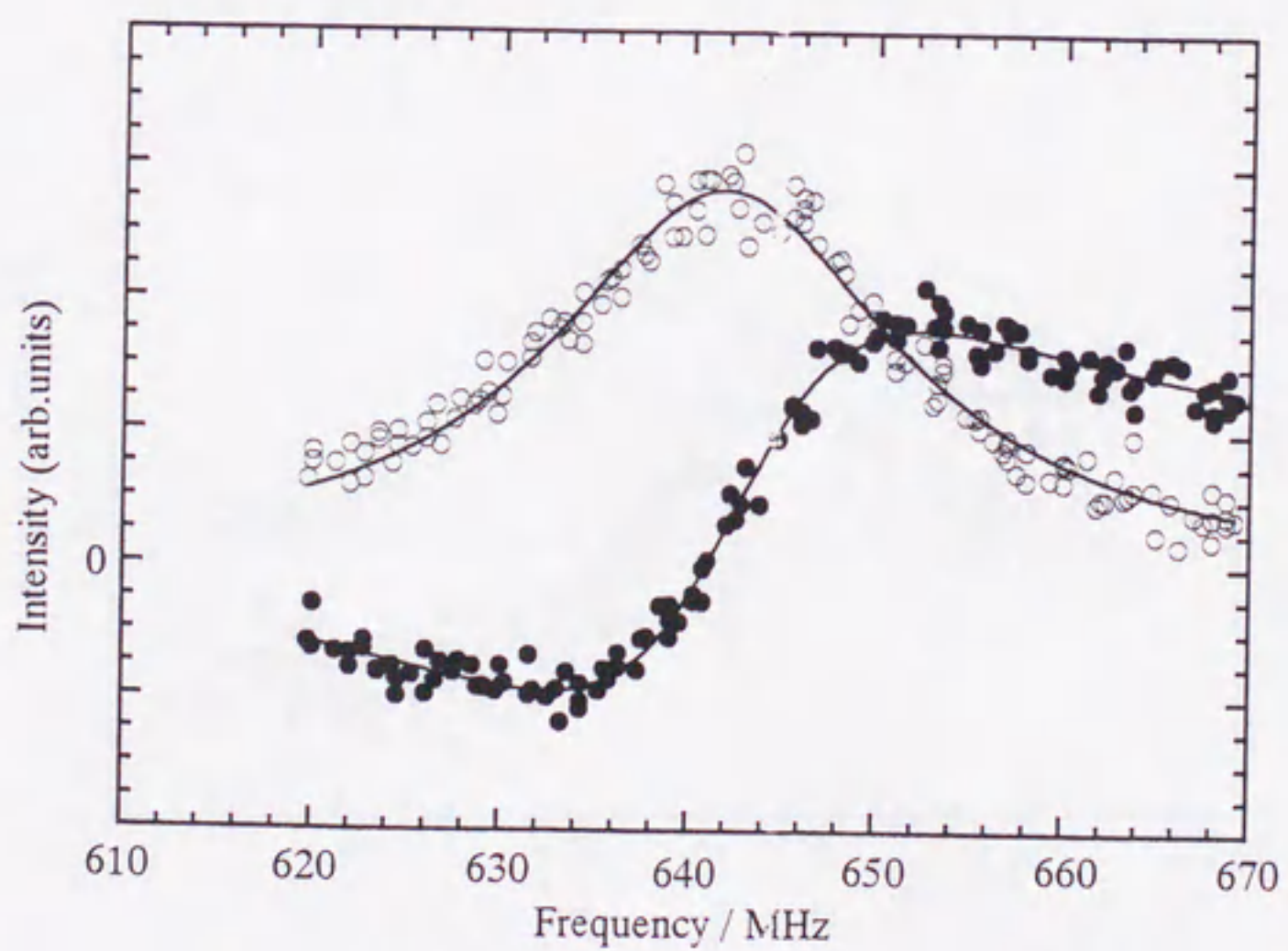


図 2.8 640 MHz 近傍で観測された共鳴スペクトル

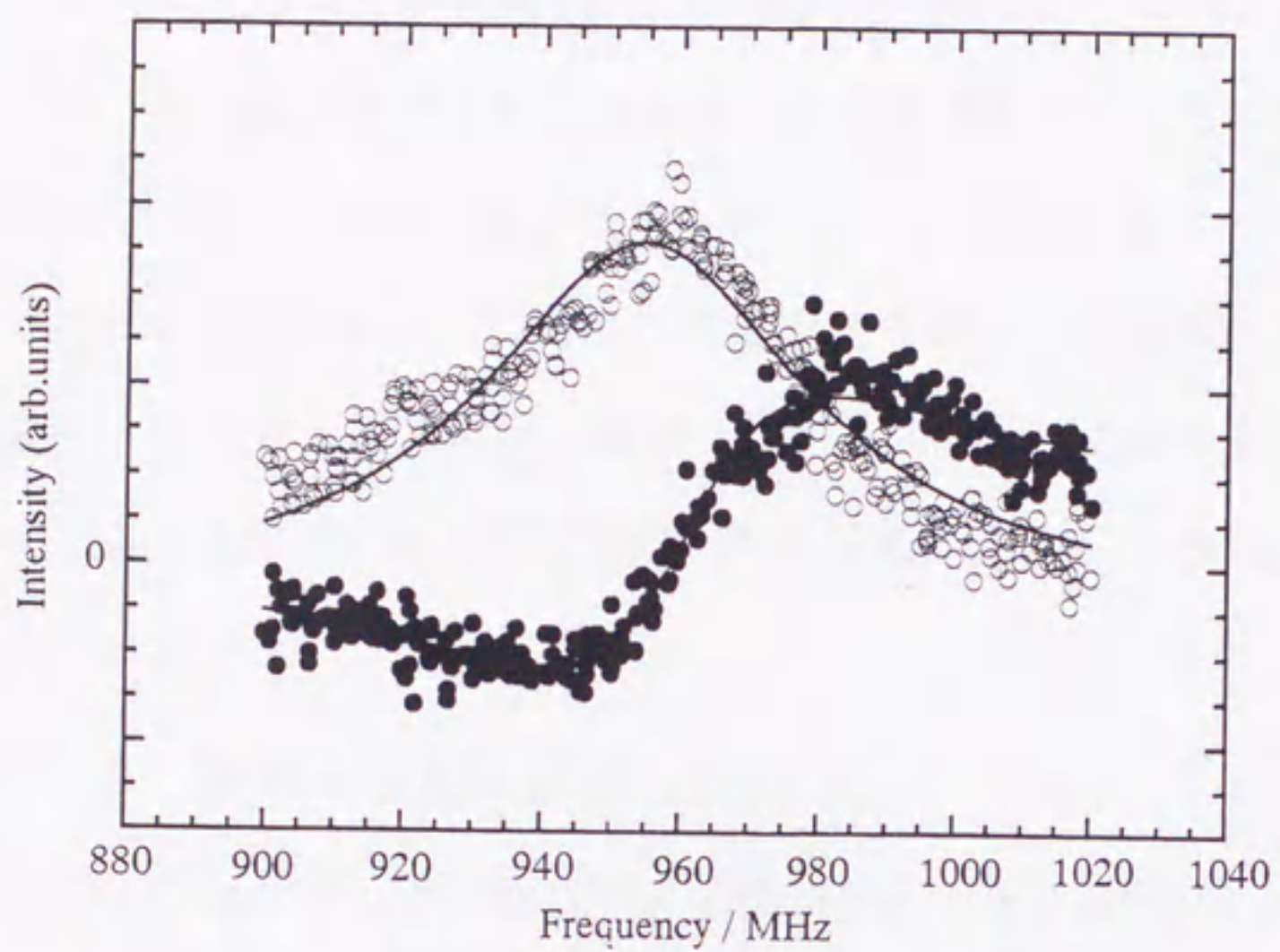


図 2. 9 950 MHz 近傍で観測された共鳴スペクトル

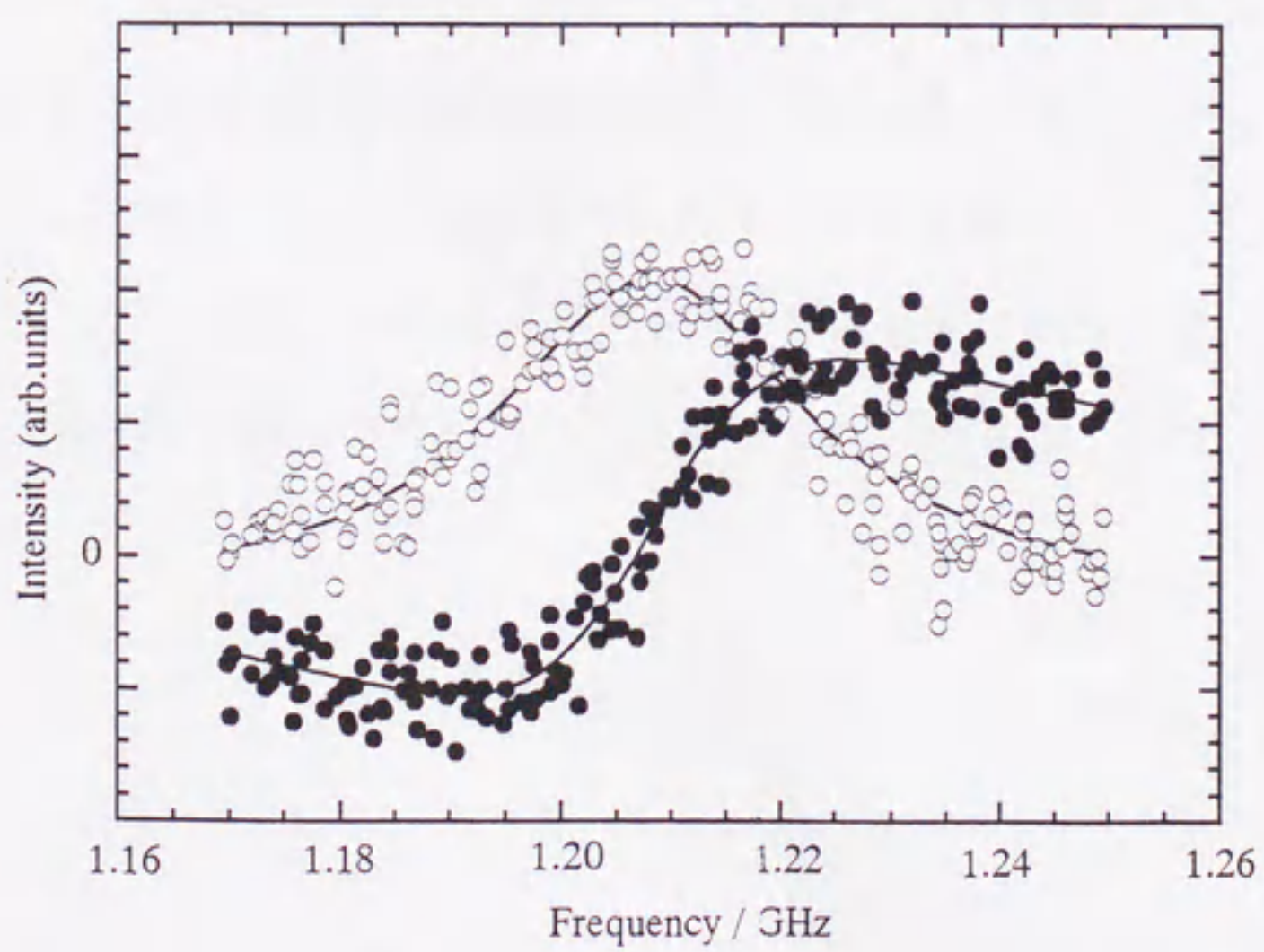


図 2. 10 1.2 GHz 近傍で観測された共鳴スペクトル

測定周波数域において、共鳴スペクトルの信号強度が高周波数域になるとともに徐々に小さくなることが観測され、スペクトル幅が広くなることが観測された。これは、光励起フォノンの吸収係数が周波数に依存するためである。また低周波数域でS/Nの極めて高い共鳴スペクトルを測定することができたが、これは式2.11に示すように測定される光検出器からの電流信号がプローブ光の電場ベクトルとローカル光の電場ベクトルの内積に比例することと、交差角を狭くすることにより散乱体積が増大する効果によるものであるといえる。

2.7.3 周波数帯域の評価

コヒーレントブリュアン散乱法を物性研究に応用するためには、電歪効果で光励起フォノンを生成することが必要不可欠であることを述べてきた。この場合式2.12に示すように、試料の屈折率が電歪の効果に影響を及ぼす。すなわち、コヒーレントブリュアン散乱法では、 $((n^2 - 1) / 2) ((n^2 + 2) / 3)$ の値が小さくなればなるほど、共鳴スペクトルの信号強度が小さくなる。そのため試作した装置で測定可能周波数帯域を評価するには、トルエン以外の液体についても共鳴スペクトルの信号強度を確かめる必要がある。そこで本実験では、1.5 GHz 近傍での共鳴スペクトルの測定を他の試料に対して行なった。得られた音速度、屈折率及び $((n^2 - 1) / 2) ((n^2 + 2) / 3)$ の値を表2.1にまとめた。

表 2. 1 試料の c , n 及び $((n^2-1)/2)((n^2+2)/3)$

Sample	c (m/s)	n	$((n^2-1)/2)((n^2+2)/3)$
CS ₂	—	1.624	1.266
CHBr ₃	948 ⁺	1.596	1.173
CDBr ₃	936	1.595	1.169
C ₆ H ₅ CH ₃	1,306	1.490	0.858
1,1,2-TCE	1,160	1.467	0.797
CDCl ₃	1,122	1.442	0.734
H ₂ O	1,496 *	1.333	0.489

+ 946 m/s ; the value measured by Takagi

* the value measured in the frequency around 500MHz

$((n^2 - 1) / 2) ((n^2 + 2) / 3)$ の値は、二硫化炭素が最も大きく水の値が一番小さくなる。本実験で使用した有機液体に対しては、トルエンと同様な共鳴スペクトルを検出することが可能であった。また報告されているプロモホルムの音速度 (946 m/s)¹⁹⁾ とよい一致を示していることから判断して、今回得られた有機液体の音速度は、信頼できる値であるといえる。一方水に関しては、GHz 域において S/N の良い共鳴スペクトルを得ることが困難になるという結果となった。これは水では電歪効果が小さいためであるといえる。

コヒーレントブリュアン散乱法では、原理的には高周波極限はなく高速の光検出器やスペクトルアナライザーを用いることにより、さらに高周波数域における測定が可能であると考えられる。

2. 8 まとめ

周波数可変CWレーザに温度制御システムを導入することにより、200 mWの出力でコヒーレントブリュアン散乱測定を行なうことが可能となった。試作した装置では、100 MHzから1.5 GHzの周波数域で電歪効果により生成される光励起フォノンによる共鳴スペクトルを検出することができ、音速度の測定精度が、 $\pm 0.1\%$ であることが確認できた。

第3章

混合溶液中における振動—並進 エネルギー移動過程

3.1 はじめに

高周波数域で観測される液体の振動緩和の研究は、古くは吸収量の測定を中心に行われてきたが、最近ではMHzからGHz域において高い精度での音速度の測定が可能となり、音速度からの研究が多く報告されている。これは、音速度分散から得られる緩和強度が、振動緩和熱容量の情報を直接あたえるという利点があることにも起因している。また技術的な背景としては、図1.1に示すように、Takagiによって開発された高分解能 Bragg 反射法 (HRB 法) が、測定法として確立されたことが大きい²⁰⁾。

HRB 法は、機械的に励起された音波による光の Bragg 反射を利用して、音波の減衰波形を波数スペクトルとして測定する角度掃引法であり、原理的には、2GHz程度まで測定可能である²¹⁾。しかしながら現実の問題として、現存する装置での測定では、800MHzが限界であり、緩和過程の解明までには至らないのが現状である。

本研究では、コヒーレントブリュアン散乱法をGHzにおける液体系の物性研究に適用することを試みる。

3. 2 研究の背景と目的

ある振動モードから他の並進・振動・回転モードへのエネルギー移動過程は、振動緩和と呼ばれている。一般に常温以上の多原子分子液体では、回転自由度は並進自由度と強く結合しており一体と見なすことができ、ここでは並進モードと幾つかの振動モードからなる系について考える。振動緩和過程は、ラマン散乱法や超音波法を用いて研究されているが、ラマン散乱法は位相緩和²²⁻²⁵⁾や分子内^{26,27)}及び分子間²⁸⁾振動-振動エネルギー移動過程 (V-Vエネルギー移動) を調べるのに有用な方法である。一方超音波法では、振動-並進エネルギー移動過程 (V-Tエネルギー移動) が音速度分散として観測される²⁹⁾。この音速度の変化は、緩和周波数域で振動の自由度が凍結し振動の自由度からの比熱への寄与が減少することに起因している。V-Tエネルギー移動過程では、幾つかのエネルギーレベルが1つのグループとなり、そのグループの最も低いエネルギーレベルの振動モードと並進モードとの間でエネルギー移動過程が起こることが知られており、そのため多数の振動モードが存在する多原子分子液体系においても単一緩和や二段緩和過程が観測される^{19,30)}。観測される緩和周波数と緩和強度は、V-Tエネルギー移動過程の時定数と振動緩和熱容量を与える。図3.1に1例として、クロロホルムの緩和過程の様子を模式的に示した。

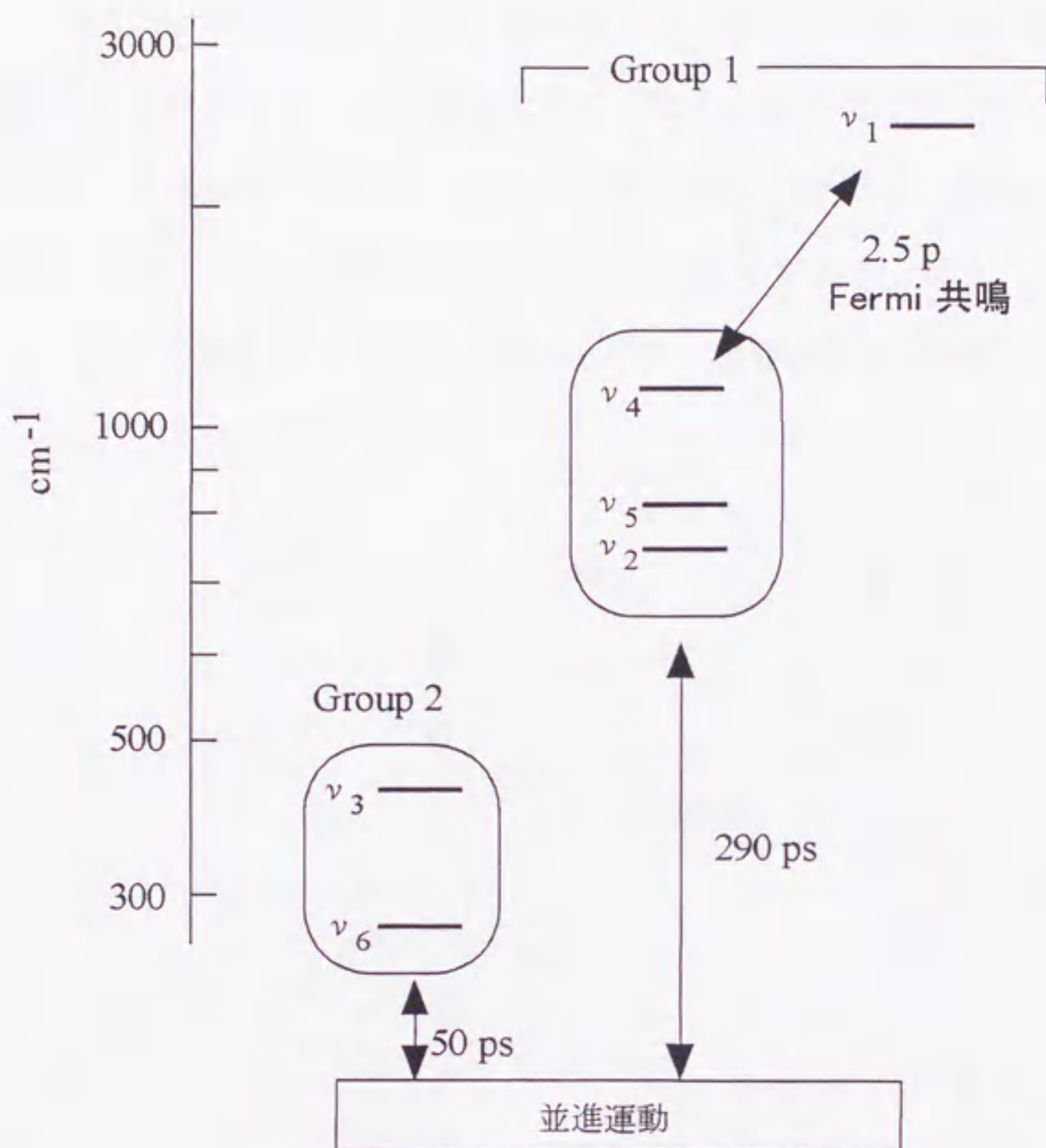


図3.1 クロロホルムでの振動緩和過程の機構

ここで、 ν は振動モードである。クロロホルムでは2段緩和過程が観測され、緩和強度から group 1 及び 2 の振動モードがそれぞれのV-Tエネルギー移動過程に寄与することが Takagi¹⁹⁾によって報告されている。液体系では、メタンのハロゲン誘導体のような単純な構造の分子や2重結合を含むチオフェンやベンゼンのような環状分子が、超音波周波数領域で観測されることが知られており研究の対象となっている。また液体系でのエネルギー移動過程は、Schwartz *et. al.*³¹⁾によって構築された気体の二体衝突モデルによって定性的に解釈できる。

混合溶液中でのエネルギー移動過程は、異種分子間の相互作用による衝突過程が含まれるためにより複雑なものとなる。混合溶液中では、分子内の振動モードと並進モード間のエネルギー移動過程だけでなく、異種分子間での分子間V-Vエネルギー移動過程が考えられるためである。図3.2に、混合溶液中での2つの振動モードを介したエネルギー移動過程を模式的に示す。

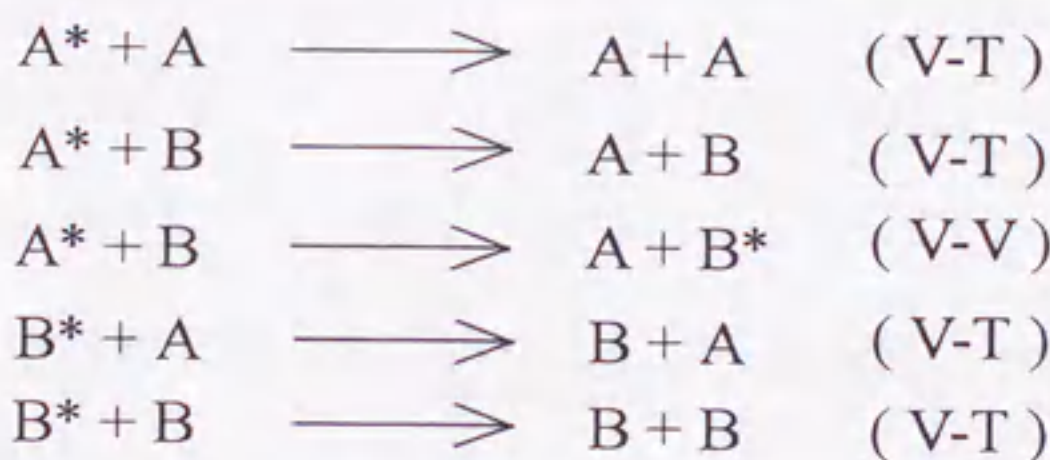
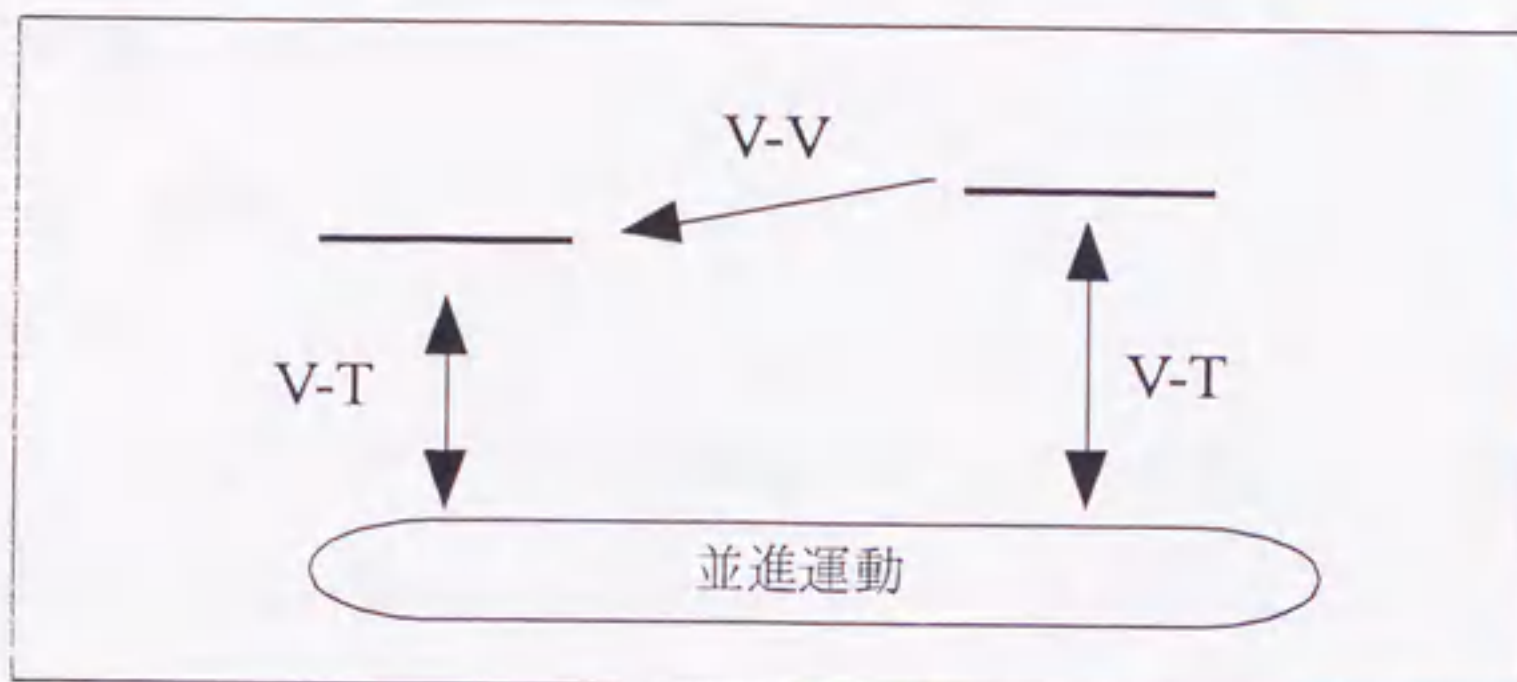


図3.2 2つの振動モードを介したエネルギー移動過程

ここで、* は遷移状態であることを示している。Choi *et. al.*³²⁾は、シクロヘキサン-フラン混合溶液において、V-Tエネルギー移動過程の緩和周波数が組成とともに高周波数側に変化することを観測し、緩和周波数の変化が分子間V-Vエネルギー移動過程によるものであると報告している。しかしながら、V-Tエネルギー移動過程に及ぼす異種分子間の振動モードのエネルギー差や緩和強度についての情報は得られていない。この知見を得るためには、V-Tエネルギー移動過程に及ぼす影響を直接観測しなければならない。

本研究では、異種分子間に近接する振動モードが存在し、またその振動モードがV-Tエネルギー移動過程を引き起こす混合系を用いて、異種分子間での近接する振動モードがV-Tエネルギー移動過程に及ぼす影響について検討する。

3. 3 実験

3. 3. 1 試料

本実験では、ブromホルム-ブromホルム-d及びクロホルム-d-1, 1, 2トリクロロエタン (TCE) 混合溶液が以下の条件を考慮して選ばれた。

- (1) 分子Aのある振動モード ν_a と分子Bのある振動モード ν_b が互いに近接している。
- (2) 近接している振動モードの一方あるいは両方がV-Tエネルギー移動過程を引き起こす振動モードである。
- (3) 分子間で特異的な相互作用がなく、また組成によって溶液の性質が大きく変わらない。

図3.3にブromホルムとブromホルム-dの振動モードのエネルギー準位図を示す。また図3.4にクロホルム-dとTCEの振動モードのエネルギー準位図を示す。

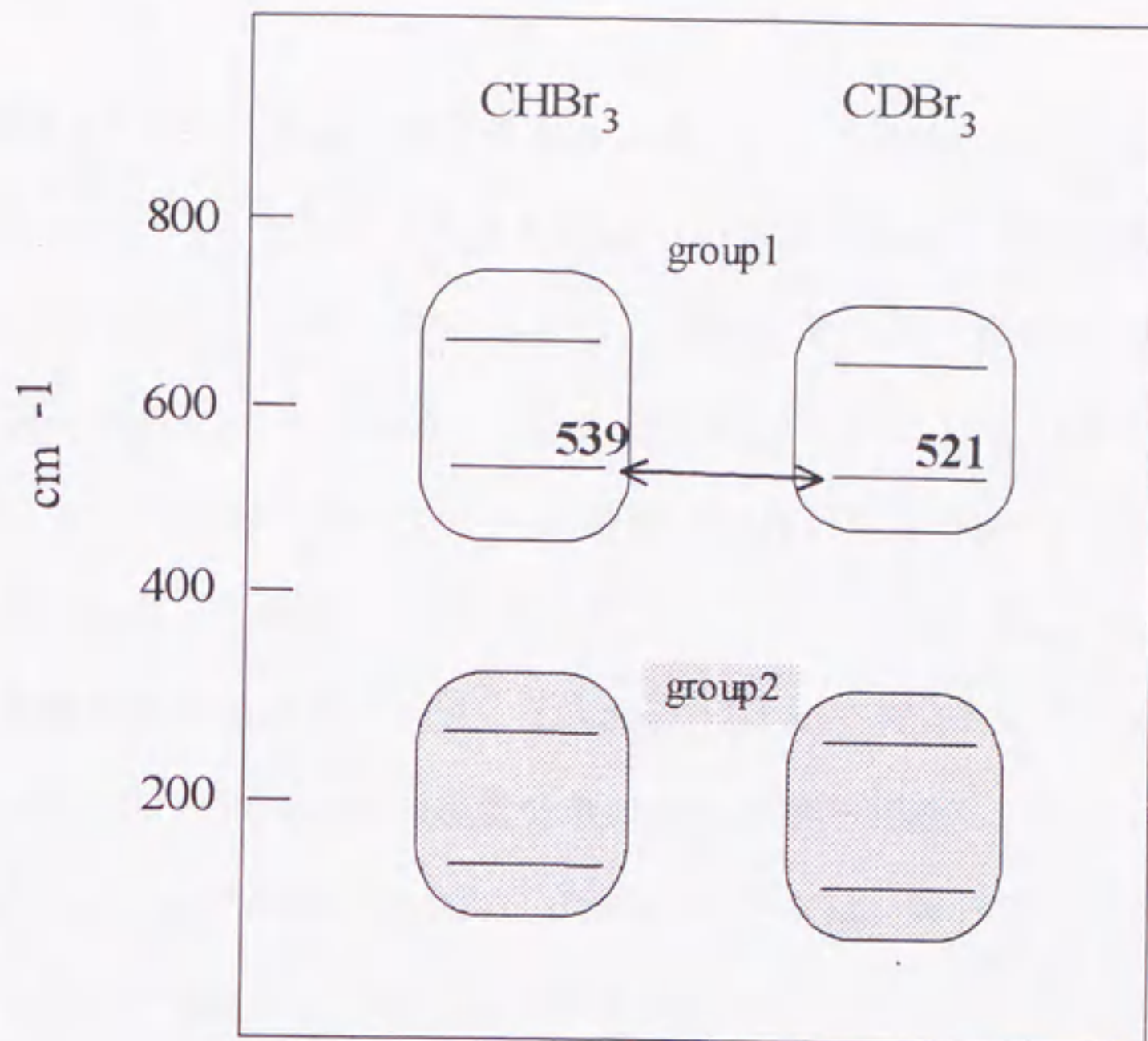


図3.3 CHBr_3 及び CDBr_3 のエネルギー準位図

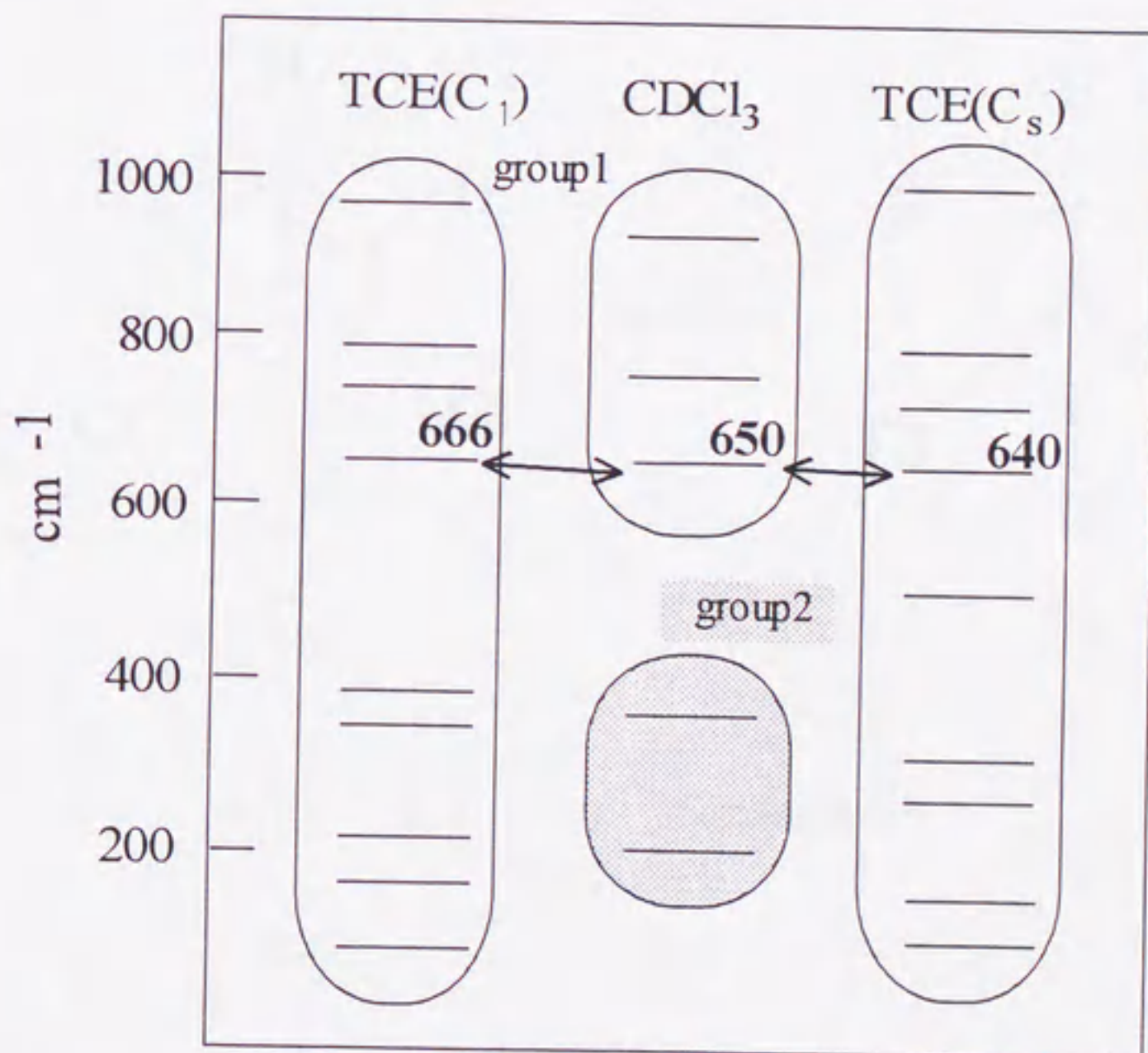


図3.4 CDCl_3 及びTCEのエネルギー準位図

図中の矢印で示すように、ブromホルムの ν_2 モード (539 cm^{-1}) とブromホルム-dの ν_2 モード (521 cm^{-1}) のエネルギー準位の差は、 18 cm^{-1} となっている。一方、TCE (C_1) の ν_8 モード (666 cm^{-1})、クロホルム-dの ν_2 モード (656 cm^{-1}) 及びTCE (C_s) の ν_8 モード (640 cm^{-1}) のエネルギーレベルの差は、それぞれ 16 cm^{-1} 、 10 cm^{-1} と近接している。なお図3.4のTCE (C_1) とTCE (C_s) は、図3.5に示す回転異性体である³³⁾。また、Takagi¹⁹⁾によって報告されているブromホルムあるいはクロホルムの音速度分散のデータから判断して、ブromホルム-dの ν_2 モード及びクロホルム-dの ν_2 モードは、V-Tエネルギー移動過程を引き起こす振動モードであると考えられる。

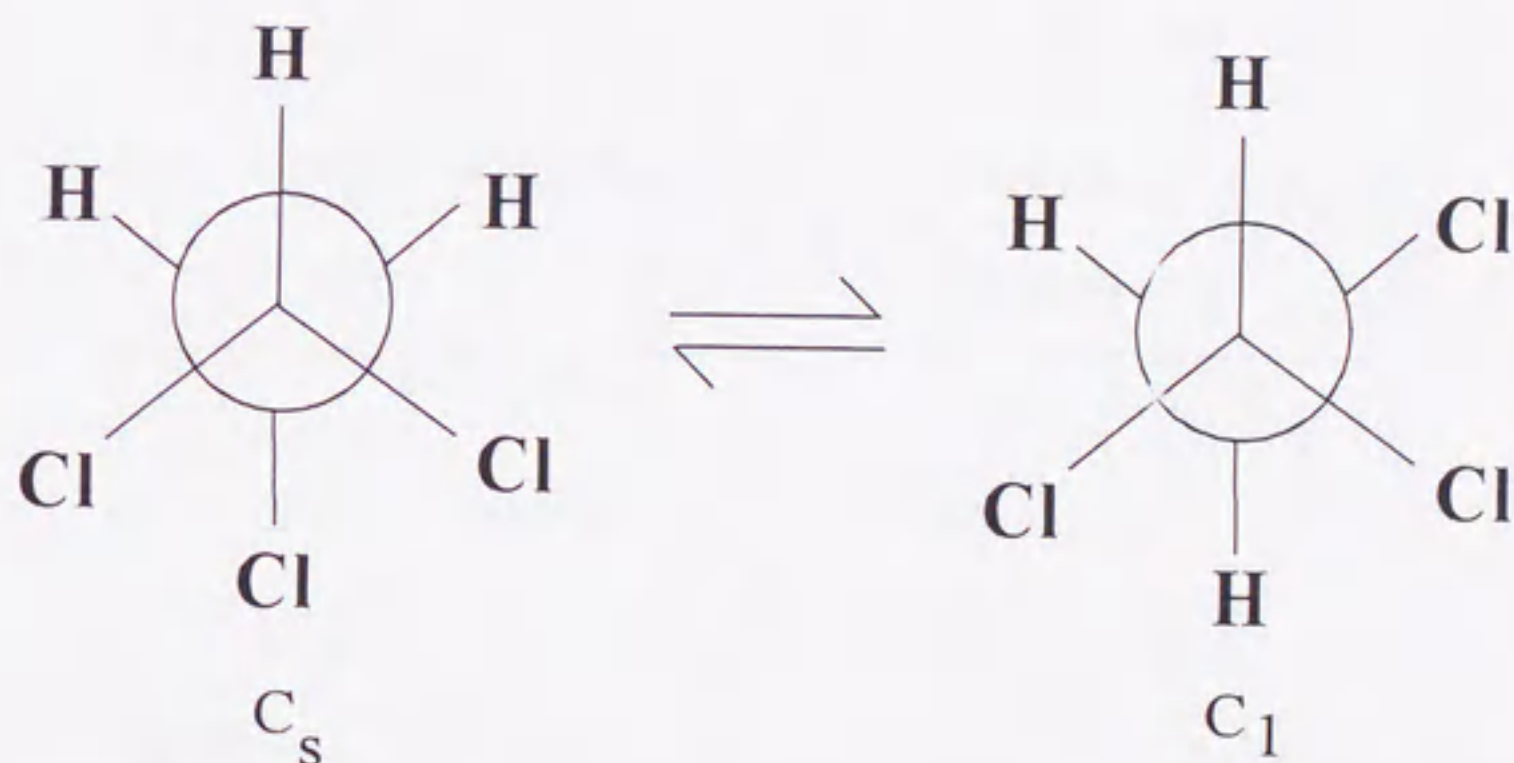


図3.5 TCEの回転異性体

試料として、クロロホルム-d 及びブromoホルム-d ; Aldrich 製 100atom%D、TCE ; キシダ化学 (株) 製特級、ブromoホルム ; 和光純薬工業 (株) 製を用い、減圧蒸留後 0.2 μ m のミリポアフィルターでろ過したものを測定用試料とした。また試料の混合比及び屈折率の値を表 3.1 に示した。

表 3.1 試料の混合比及び屈折率

	屈折率
CHBr ₃	1.5960
CHBr ₃ -50mol%	1.5958
CDBr ₃	1.5956
CDCl ₃	1.4423
CDCl ₃ -75mol%	1.4512
CDCl ₃ -50mol%	1.4581
CDCl ₃ -25mol%	1.4664
TCE	1.4677

3. 3. 2 測定

音速度測定には、数百MHz 域ではHRB法、1GHz から1.5GHz 域でコヒーレントブリュアン散乱法、そして2.5から5GHz 域でブリュアン散乱法を用いた。またラマンスペクトル測定には、分光器としてNR-1800 レーザラマン分光器 (日本分光製)、光源としてアルゴンイオンレーザ (488nm⁻¹) を使用した。測定は、298Kで行われた。

3. 4 解析方法

緩和過程（2段緩和過程）を記述する音速度分散の理論曲線は、次式で与えられる。

$$c^2(f) = c_0^2 + (c_i^2 - c_0^2) \left[\frac{(f/f_1)^2}{1 + (f/f_1)^2} \right] + (c_\infty^2 - c_i^2) \left[\frac{(f/f_2)^2}{1 + (f/f_2)^2} \right] \quad (3.1)$$

ここで、 f は周波数、 f_1 は緩和周波数、添字 '1' 及び '2' は、低周波数側及び高周波数側の緩和過程を示している。'0' 及び ' ∞ ' は、低周波及び高周波極限を表し、'i' は2つの緩和過程間の値を示している。そして $c_\infty = c_i$ のとき、式3.1は単一緩和過程を記述する式となる。また緩和強度は、音速度で表すと次式で記述することができる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= (c_i^2 - c_0^2) / c_i^2 & \varepsilon_2 &= (c_\infty^2 - c_i^2) / c_\infty^2 \\ \varepsilon_{total} &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \end{aligned} \quad (3.2)$$

V-Tエネルギー移動過程では、励起反応のみで反応による体積変化がないことから、緩和強度はモル熱容量のみであらわすことができる。

$$\varepsilon = (\gamma - 1) C_{ex} / (C_p - C_{ex}) \quad (3.3)$$

ここで、 C_p は定圧熱容量、 γ は比熱比、 C_{ex} は振動緩和熱容量である。振動緩和熱容量の実験値は、式3.2及び式3.3から見積もることができる。また振動緩和熱容量は、理論的には Planck-Einstein の式より得られる。

$$C_j = \sum_j g_j R \left(\frac{h \nu_j}{kT} \right)^2 \frac{\exp(h \nu_j / kT)}{[\exp(h \nu_j / kT) - 1]^2} \quad (3.4)$$

ここで、 ν_j は j 番目の振動モードを示し、 g_j は縮退度である。また、 T は絶対温度、 k は Boltzmann 定数である。V-Tエネルギー移動過程に寄与する振動モードは、理論値と実験値を比較することにより帰属することができる。

多原子分子は幾つかの基準振動を持っており、分子を構成する原子の数を N とすると基準振動の数は、 N 個の原子を含む分子の自由度 $3N$ から並進と回転の自由度を差し引いて $3N-6$ となる。また直線分子では、回転の自由度が 2 であるので $3N-5$ となる。

3. 5 結果及び考察

3. 5. 1 V-T エネルギー移動過程を引き起こす振動モードの 帰属

図 3. 6 及び 3. 7 は、プロモホルム-プロモホルム-d 及びクロロホルム-d-TCE 混合系で測定した音速度の周波数依存性を示している。

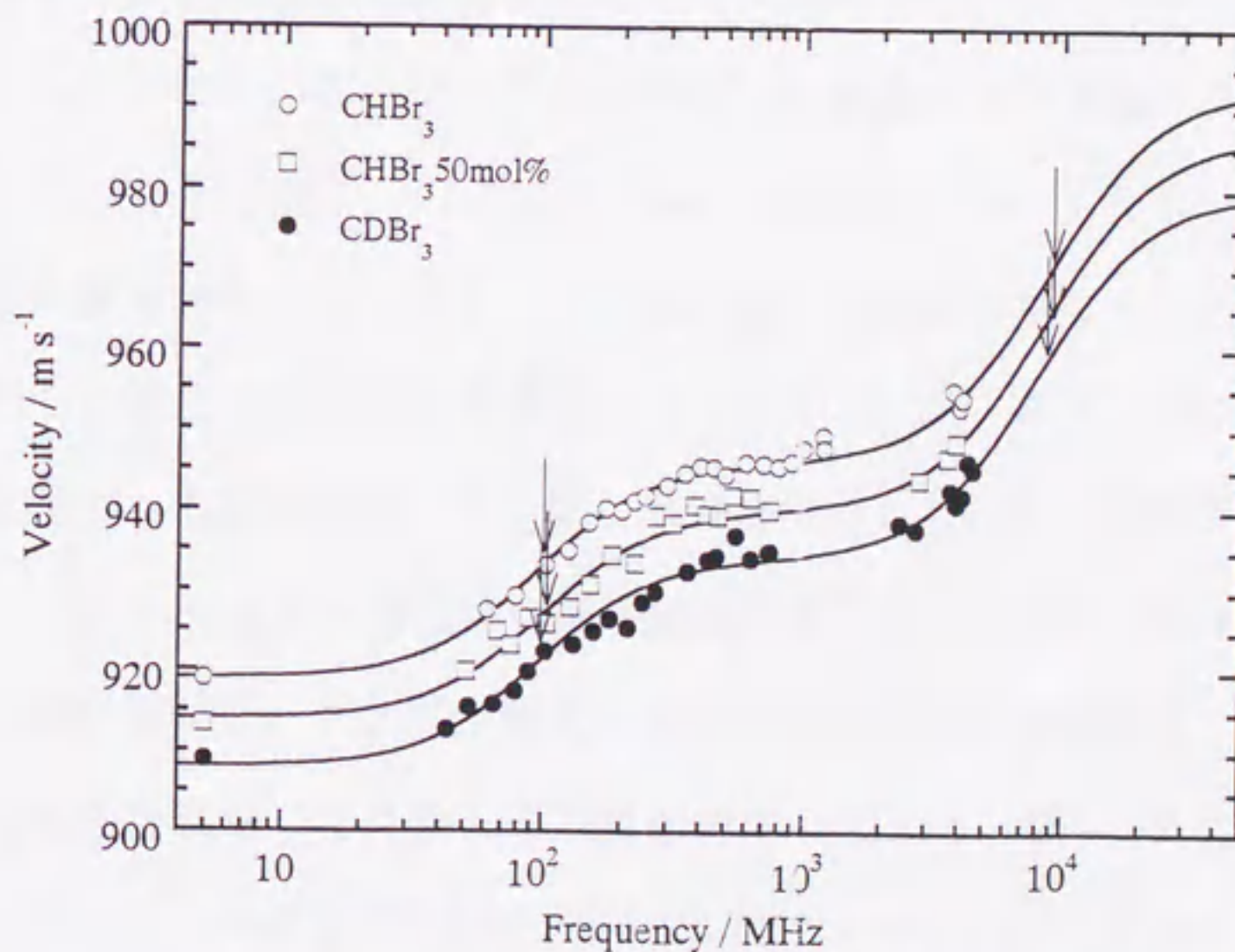


図 3. 6 CHBr₃-CDBr₃ 系での音速度の周波数依存性

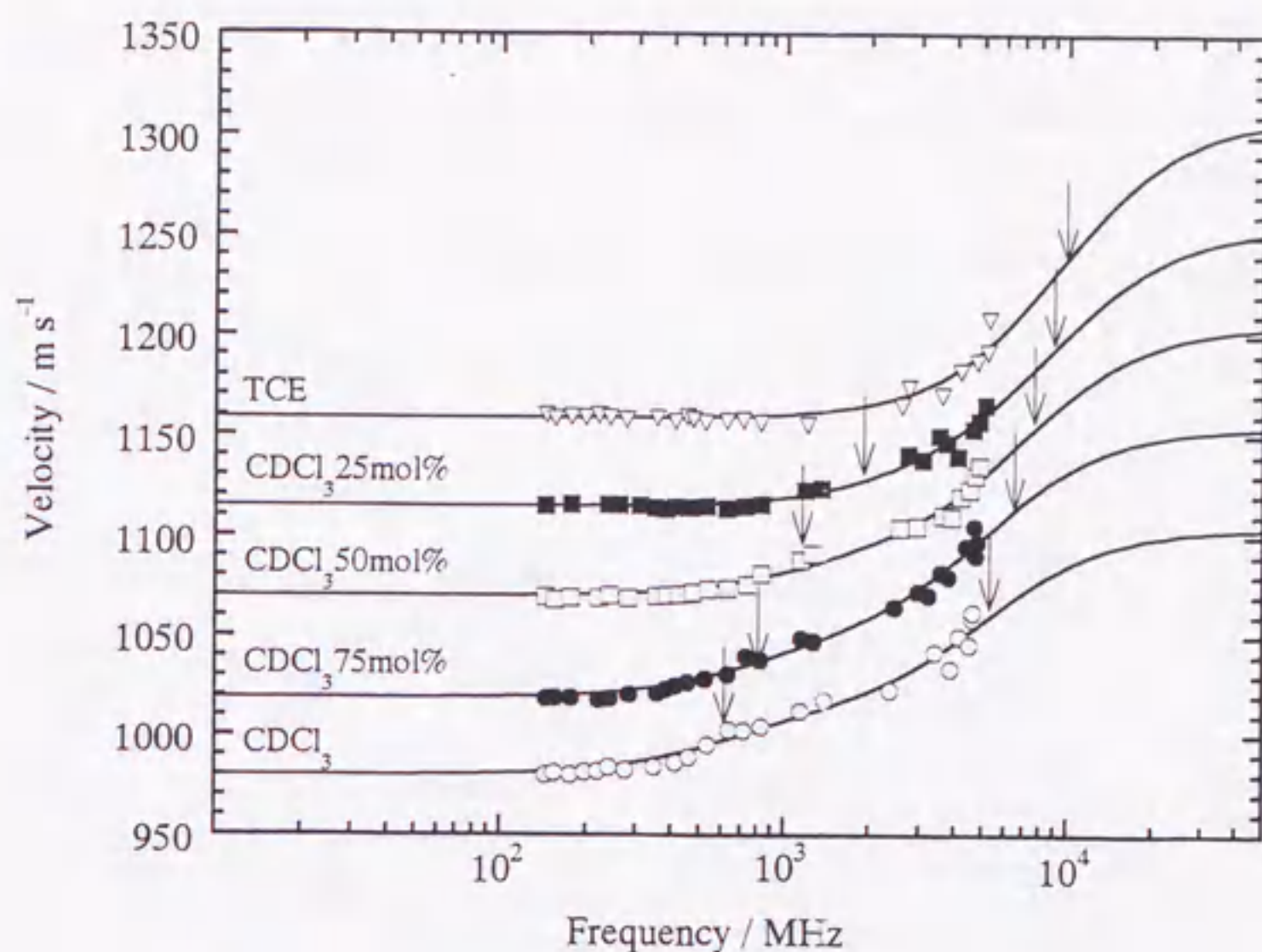


図 3.7 CDCl_3 -TCE 系での音速度の周波数依存性

本研究では、観測された音速度分散を V-T エネルギー移動過程によるものと考え、まず二段緩和過程が観測されたブロモホルム、ブロモホルム-d 及びクロロホルム-d について、V-T エネルギー移動過程を引き起こす振動モードの帰属を行なった。図 3.6 及び 3.7 中の実線は、式 3.1 を用いてフィティングした曲線であり、また図中の矢印は、緩和周波数を示している。フィティングに際し、音速度の高周波極限值には、式 3.3 及び式 3.4 を用いて式 3.2 から見積もった緩和強度より計算した値を使用している。またブロモホルム-ブロモホルム-d 系の音速度の低周波極限值には、5 MHz の干渉計により測定した値を用いた。また混合系での音速度の高周波数極限値は、純成分の熱容量の加成性を仮定して見積もった値を使用している。表 3.2 に熱容量の値をまとめた。また純成分系において得られたフィティングパラメータの値を表 3.3 に示す。

表 3.2 試料の熱容量

	C_p	C_v	γ
CHBr ₃	132.8	92.5	1.435
CHBr ₃ -50mol%	133.2	93.0	1.433
CDBr ₃	133.6	93.4	1.430
CDCl ₃	117.0	80.0	1.463
CDCl ₃ -75mol%	125.3	87.5	1.432
CDCl ₃ -50mol%	133.5	95.0	1.405
CDCl ₃ -25mol%	141.8	102.5	1.383
TCE	150.0	110.0	1.363

表 3.3 純成分のフィティングパラメータ

	fr_1 / MHz	fr_2 / GHz	c_0 / ms^{-1}	c_i / ms^{-1}	$c_\infty / \text{ms}^{-1}$
CHBr ₃	96	8.5	919	946	993
CDBr ₃	96	8.8	908	934	980
CDCl ₃	650	5.3	980	1,014	1,105
TCE	—	9.0	1,160	—	1,310

	$C_{\text{exl}} / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{\text{vib1}} / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{\text{vib2}} / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
	15.2	14.6	23.5
	15.1	15.2	23.6
	11.2	10.4	28.8
	—	—	52.9

ここで C_{vib} は、式 3.4 から計算した振動比熱の理論値であり、添字 '1' は、図 3.3 及び 3.4 で示したグループ 1 内の振動モードから見積もった振動緩和熱容量の総和である。グループ 1 内での最低次の振動モードは、プロモホルムで 539 cm^{-1} 、プロモホルム-d では 521 cm^{-1} 、そしてクロロホルム-d では 650 cm^{-1} である。また添字 '2' は、グループ 2 内の振動モードから計算した振動緩和熱容量の総和である。一方、 C_{ex} は、数百 MHz で観測された緩和過程のフィティングパラメータを式 3.2 及び式 3.3 に代入して得られた振動緩和熱容量の実験値を示している。得られた実験値は、理論値とよい一致を示している。従ってプロモホルム、プロモホルム-d 及びクロロホルム-d において数百 MHz で観測される緩和過程は、それぞれ 539 、 521 、 650 cm^{-1} の振動モードからの V-T エネルギー移動過程であるといえる。また、GHz 域で観測される緩和過程は、分子の最低次の振動モードからの V-T エネルギー移動過程であるとした。TCE については、単一緩和過程が観測されたため、最低次の振動モードからの V-T エネルギー移動過程として解析した。TCE には回転異性体が存在するため、 C_{vib} は、ラマン散乱法で得られたスペクトルの強度から存在比を見積もり計算した。図 3.8 に得られたラマンスペクトルの 1 例を示す。

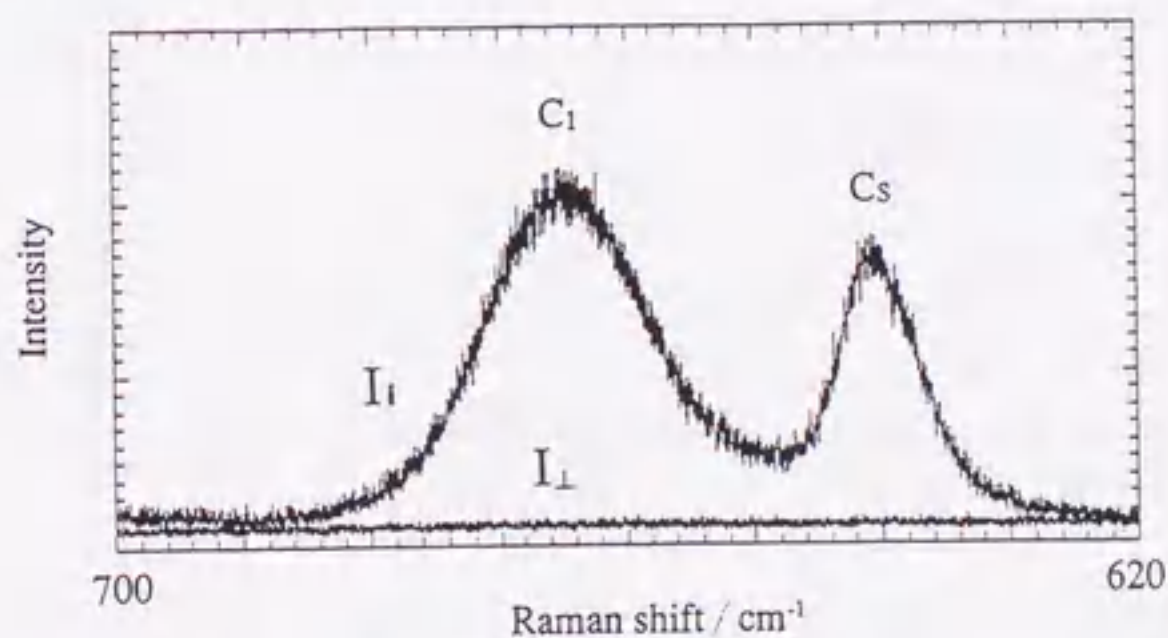


図 3.8 TCE の C_1 及び C_s モードのラマンスペクトル

3. 5. 2 混合系でのV-Tエネルギー移動過程

図3.6及び図3.7に示すように、ブromoホルム-ブromoホルム-d混合系では、V-Tエネルギー移動過程の緩和周波数の組成依存性は、ほとんど観測されなかった。一方でクロロホルム-d-TCE混合系においては、クロロホルム-dの 650 cm^{-1} でのV-Tエネルギー移動過程の緩和周波数の高周波数側への変化が観測された。この結果は、コヒーレントブリュアン散乱法を適用して明らかになった実験事実である。またGHz域での緩和過程についても緩和周波数の組成依存性が観測されている。図3.9及び3.10に、ブromoホルムの 539 cm^{-1} 、ブromoホルム-dの 521 cm^{-1} 、クロロホルム-dの 650 cm^{-1} 、TCEの 666 及び 640 cm^{-1} の振動モードのラマンスペクトルの中心波数の組成依存性の実験結果を示す。

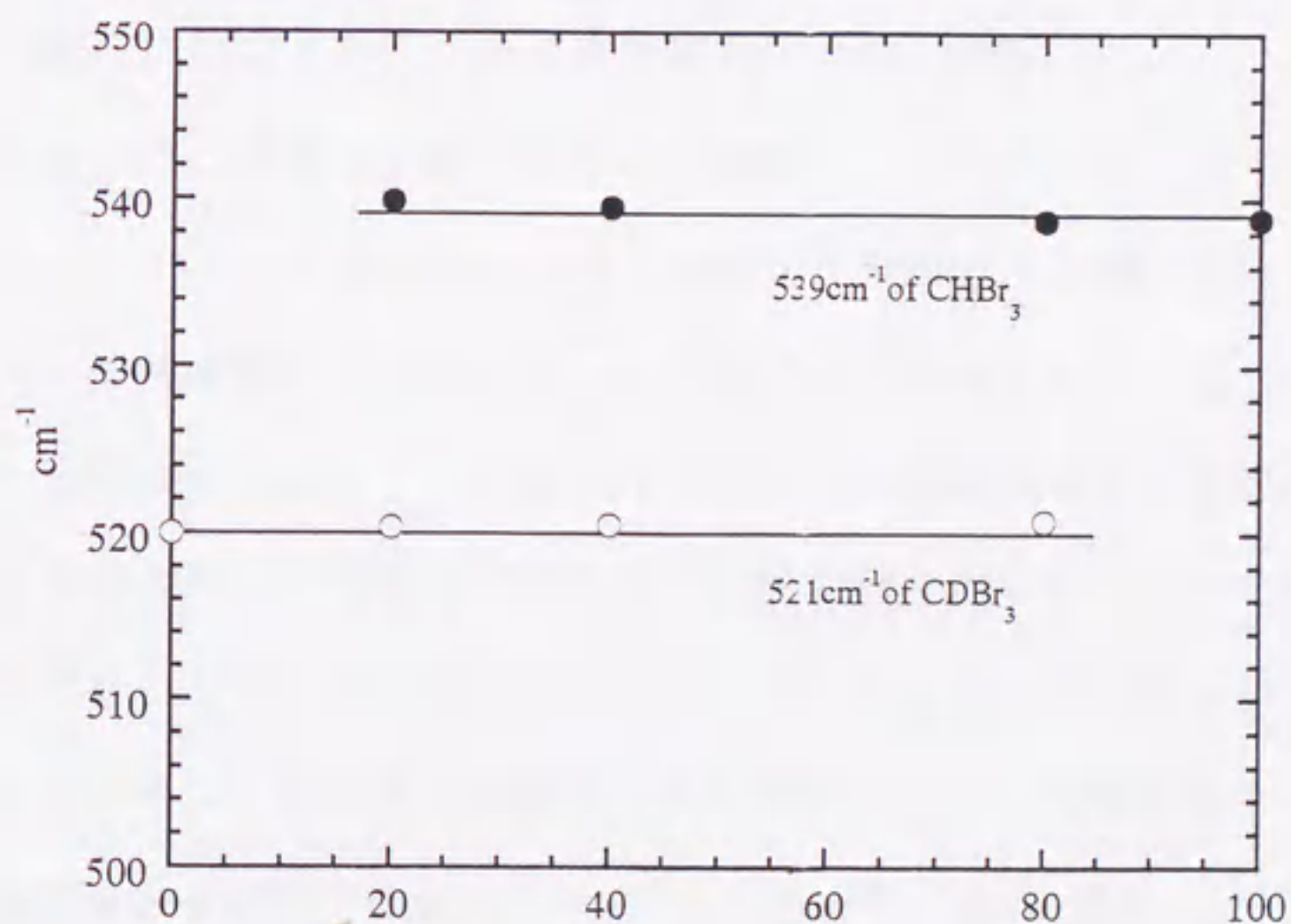


図3.9 中心波数の組成依存性

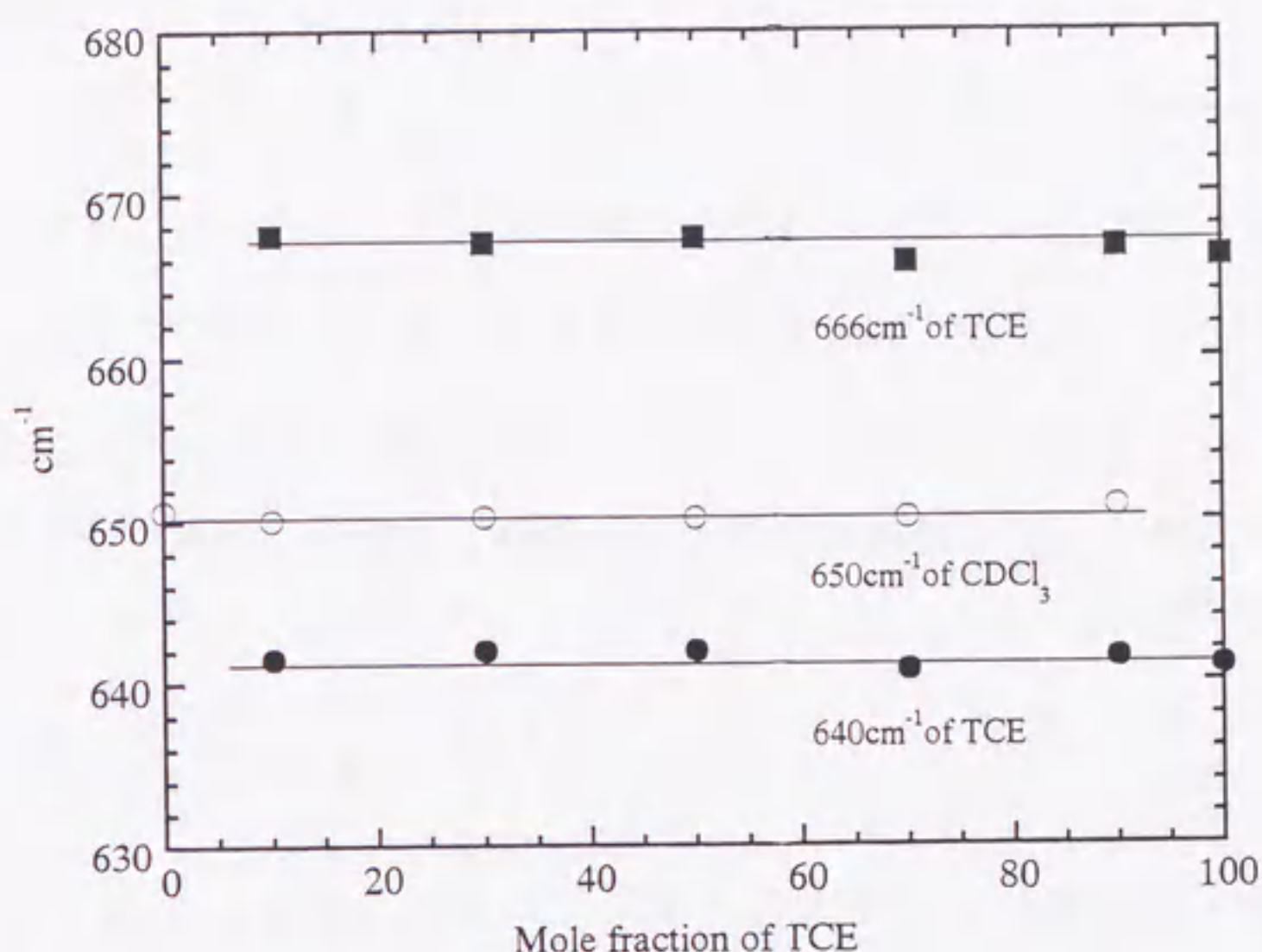


図3.10 中心波数の組成依存性

中心波数は組成に独立であり、分子間で特異的な相互作用はないといえる。本研究の混合系には、異種分子間で近接した振動モードが存在しており、特にクロロホルム-d-TCE系においては、近接する振動モード間での分子間V-Vエネルギー移動過程が Kojima *et. al.*³⁴⁾によって示唆されている。一方クロロホルム-dの650 cm⁻¹は、V-Tエネルギー移動過程を引き起こす振動モードでもあるため、本研究では混合系での緩和強度の変化について明らかにすることができる。そこで、混合系におけるV-Tエネルギー移動過程の緩和強度を調べるために、混合系の音速度分散の解析を以下の手順で行なった。純成分の音速度分散を記述する式は、式3.2を用いて、式3.1から

$$\frac{c^2 - c_0^2}{c_\infty^2} = \varepsilon_1 \frac{V_i^2}{V_\infty^2} \left[\frac{(f / fr_1)^2}{1 + (f / fr_1)^2} \right] + \varepsilon_2 \left[\frac{(f / fr_2)^2}{1 + (f / fr_2)^2} \right] \quad (3.5)$$

と変形できる。緩和強度の加性が混合系で成立すると仮定すると、混合系での緩和強度は、次式で与えられる。

$$\varepsilon_{mix} = X\varepsilon_{total}^A + (1-X)\varepsilon_{total}^B = X(\varepsilon_1^A + \varepsilon_2^A) + (1-X)(\varepsilon_1^B + \varepsilon_2^B) \quad (3.6)$$

ここで、上添字 'A' 及び 'B' は各成分を示し、 X は A 成分のモル比を示している。モル比 X の成分 A に対する音速度分散を記述する式は、式 3.5 の ε_1 及び ε_2 を $X\varepsilon_1$ 及び $X\varepsilon_2$ と置き換えることにより表すことができる。混合系での音速度分散の式は、純成分で観測される緩和周波数を用いて次式で表される。

$$\left(\frac{V^2 - V_0^2}{V_\infty^2}\right)^{mix} = X\left(\frac{V^2 - V_0^2}{V_\infty^2}\right)^A + (1-X)\left(\frac{V^2 - V_0^2}{V_\infty^2}\right)^B \quad (3.7)$$

図 3.11 及び図 3.12 は、 $X=0.5$ に対する式 3.7 と実験結果とを比較したものである。

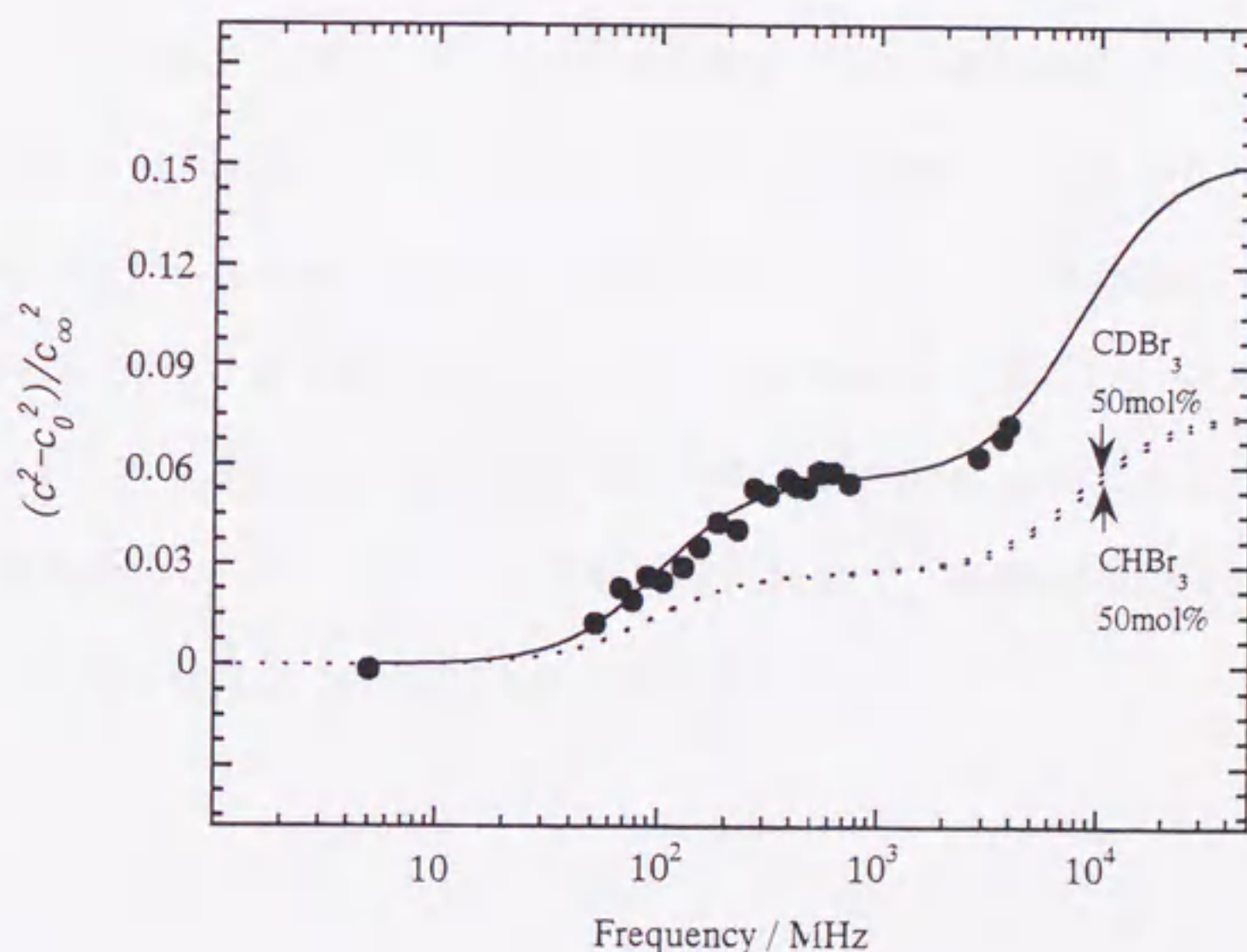


図 3.11 CHBr₃-CDBr₃系での音速度分散の解析結果

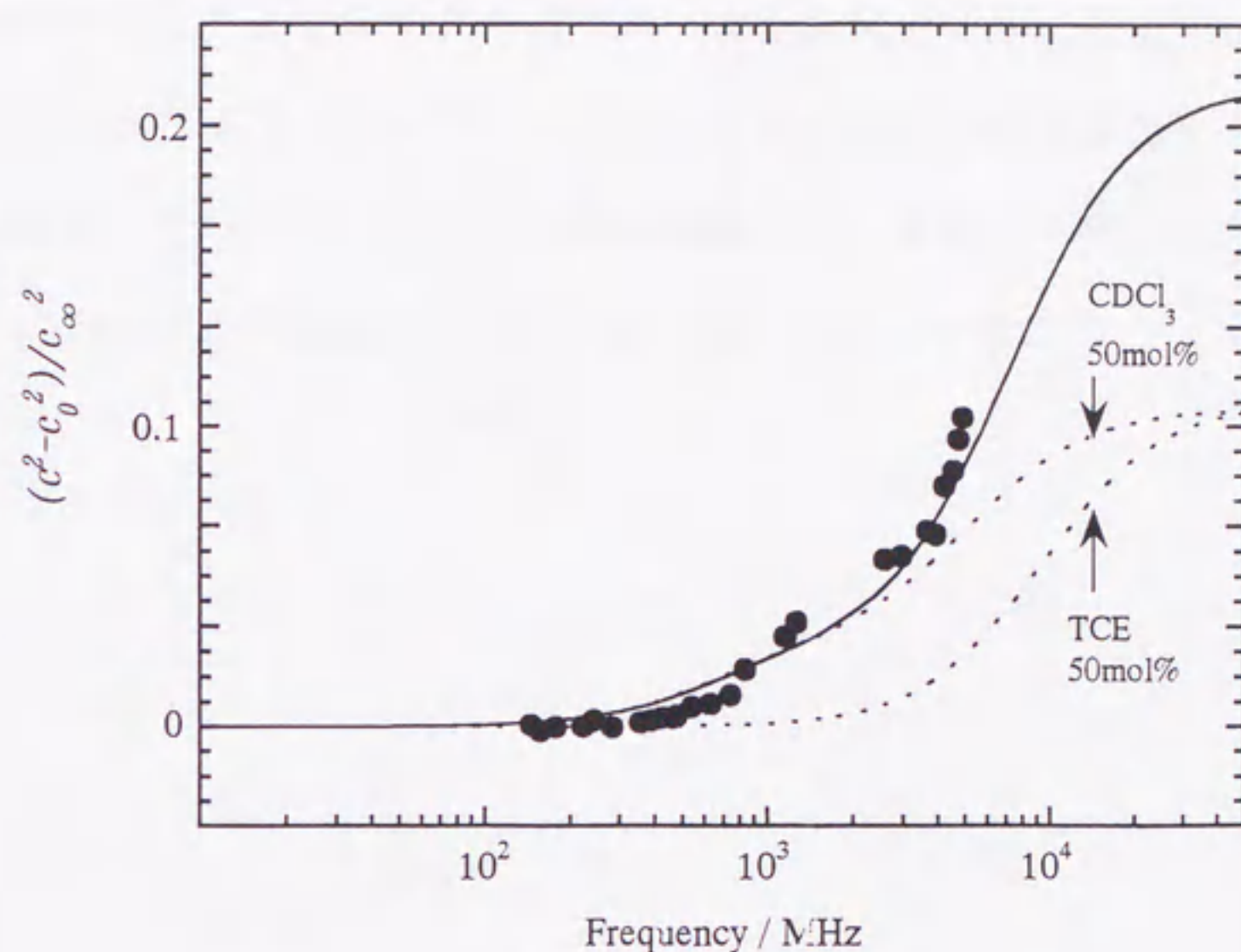


図 3. 1 2 CDCl_3 -TCE 系での音速度分散の解析結果

ブromoホルムーブromoホルムーd 混合系において観測された音速度分散は、式 3. 7 の曲線と一致した。またクロロホルムーd-TCE 混合系についても式 3. 7 でほぼ再現できる結果となった。この結果は、実験を行なったすべての組成比に対しても得られ、緩和強度の成分の加成性が成立することを示している。液体系での V-T エネルギー移動過程において、異種分子間での近接する振動モードの存在による影響は小さいと考えられる。

3. 6 まとめ

コヒーレントブリュアン散乱法がGHz域での液体の物性研究を行なう有用な方法であることを示すことができ、また異種分子間で近接する振動モードが存在する混合系でのV-Tエネルギー移動過程を詳細に議論することができた。液体系でのV-Tエネルギー移動過程では、異種分子間での近接する振動モードの存在による影響は小さいと考えることができる。

第4章

負荷適用時における高分子材料の材料評価

4.1 はじめに

高分子材料は、金属材料に比べて軽量であり、装飾性に富み加工が容易であるといった特色をもつ材料であるが、構造材等の産業用材料として有効かつ安全に使用するためには、解決すべき問題が多く残されている。その1つに負荷適用時の材料の力学的性質の変化の評価がある。とくに高分子材料の場合、負荷の適用により変形を伴うことが多いため、変形時の力学的性質を知ることが重要である。

材料の応力-歪みの関係を調べる手法の1つとして、引張り試験の方法が古くから知られている。また引張り試験では、応力と歪みの比として材料の弾性率を評価することができる。しかしながら引張り試験は、弾性力学に基づいた試験法ではあるが、応力により塑性変形を引き起こすような高分子材料に対しては必ずしも適した物性評価法であるとはいえない。変形時には、材料の構造や力学特性が変化しているはずであり、近年ではラマン散乱法や赤外線吸収法³⁵⁻⁴⁰⁾、小角あるいは広角X線散乱法^{41,42)}といった非接触法が、負荷適用時の分子の局所的な構造の変化や材料の塑性変形過程を *in-situ* で研究するために用いられている。

変形時には、分子の配向や凝集状態の変化により弾性率も変化しているは

ずである。超音波法によれば、弾性率の変化を音速度の変化として観測することは可能である⁴³⁻⁴⁶⁾。しかし、測定法としては非接触法であることが不可欠である。コヒーレントブリュアン散乱法は、弾性率の変化を音速度の変化として $\pm 0.1\%$ の精度で観測することができる非接触法であり、引張り試験において規格化された試験であるASTMの規格試験に準じた変形条件下で弾性率の評価を行なうことが可能である。またコヒーレントブリュアン散乱法では、材料にもよるが任意の方向に光励起フォノンを交差領域内に生成させることができるとともに、音速度の周波数依存性を測定することができるため、応力場での分子の運動に関する知見を得ることができるという利点がある。

本研究では、代表的な非晶性高分子であるPMMAを用いて、ASTMの規格試験に準じた変形条件下で、歪みや歪み速度が力学特性に及ぼす影響について検討する。

4. 2 実験

4. 2. 1 試料

試料には、市販の厚さ5 mmのPMMAシートを使用し、図4.1に示すように、試験片の形状はASTMのD638の規格に従うものとした。

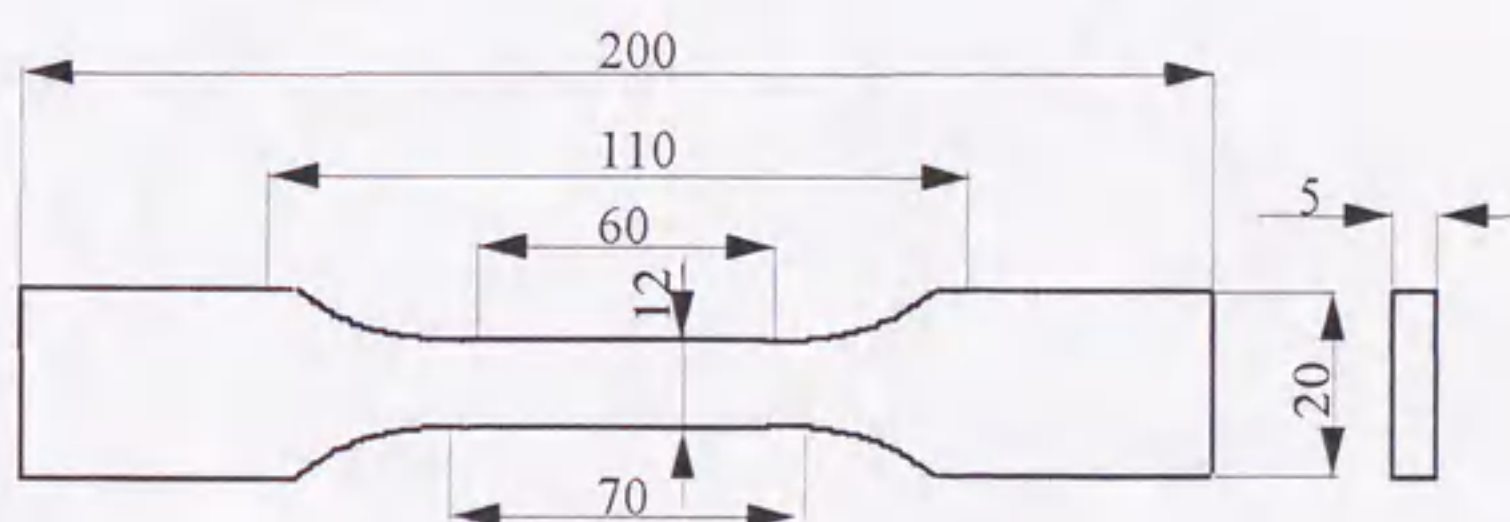


図4.1 試料の形状及び寸法

状態 A ; 試験片は経路 (1) で引張り応力が σ に到達するまで変形され、そのとき歪みが固定される。その後の応力緩和が、経路 (2) で観測され、図 4.2 (a) に示すように時間とともに応力が減少し、最終的に一定値 σ_A となる。この状態を '状態 A' と定義する。

状態 B ; 経路 (2) で応力が一定値 σ_B に到達したとき、応力が瞬間的に取り除かれる。その後経路 (4) で、歪みが時間とともに減少し、最終的にある平衡状態に達する。この状態を '状態 B' と定義する。

本研究で用いるブリュアン散乱装置では、共鳴スペクトルの測定に有限の時間を要するため、経路 (1) での音速度測定は行なうことができない。しかしながら、応力場での測定は可能であり、経路 (1) での変形過程の差は、状態 A で観測できる可能性がある。実験条件として、経路 (1) での試験片の歪み速度を $0.1, 0.5$ 及び 1.0 mm/min^{-1} とし、応力 σ を、 $20, 40, 50$ 及び 60 MPa とした。

4. 2. 3 音速度測定

音速度測定は、100MHzから1GHzの周波数域で行われた。また図4.3に、負荷適用時でのレーザ光の光軸を模式的に示した。

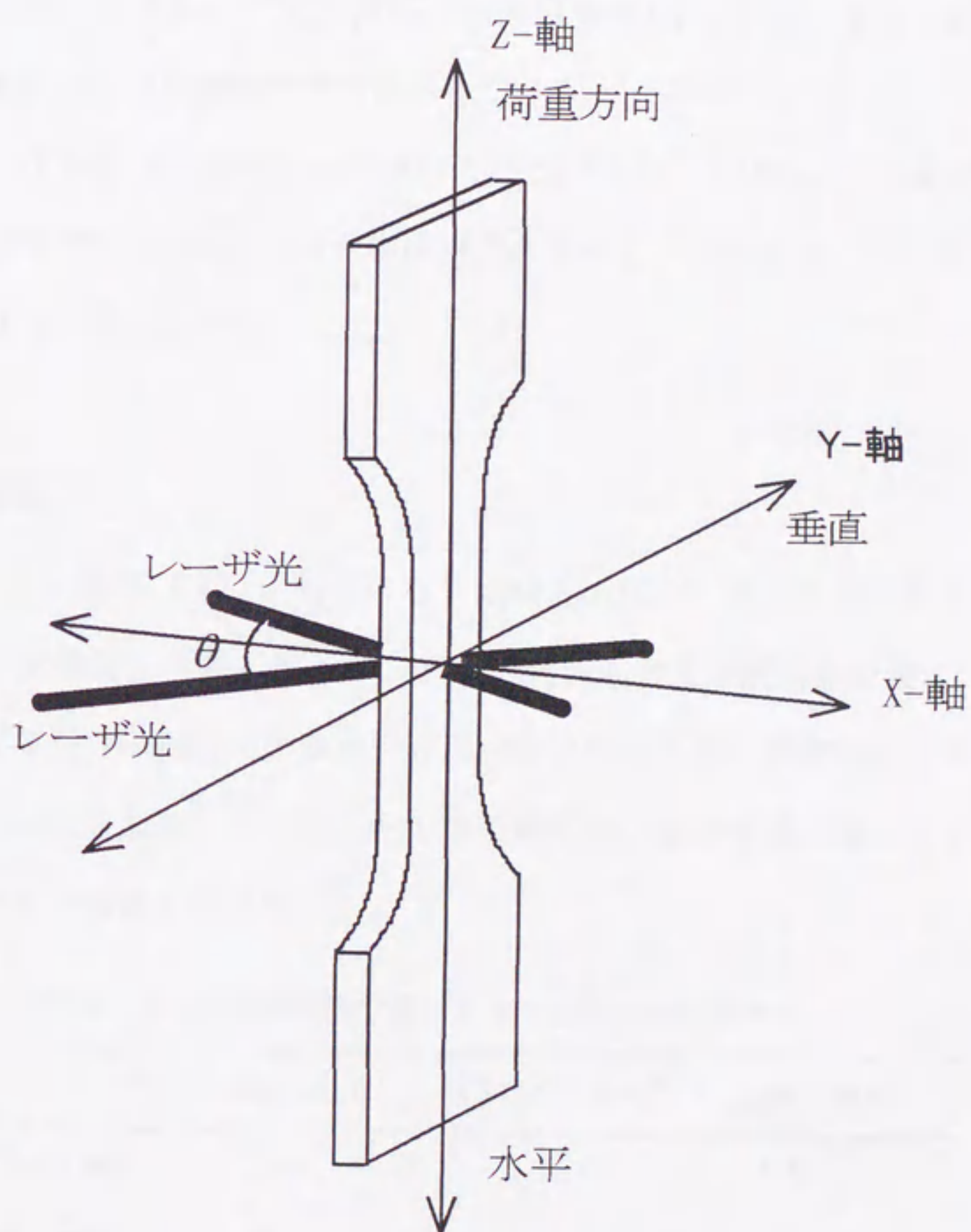


図4.3 負荷適用時でのレーザ光の光軸

コヒーレントブリュアン散乱法では、任意の方向に光励起フォノンを生成させることができるのが特徴の1つであり、図に示した2本のレーザ光の幾何学的条件によって決まる光励起フォノンの伝播方向はY軸になる。本実験においては、Y及びZ軸をそれぞれ応力方向に対して‘垂直’及び‘水平’方向と定義する。使用した材料試験機の形状を考慮して、状態Aの音速度測定は、垂直方向において行なった。一方、状態Bの音速度測定は、水平及び垂直の両方向に対して行なった。またレーザ光の直径は交差領域で0.4 mmであり、試験片の中心部の直径2 mmの領域内で交差させている。

変形前のPMMAと状態BのPMMAについては、5 MHzでの音速度測定をTAC法を用いて行ない、また密度測定をピクノメータを用いて行なった。測定は、 294 ± 0.2 Kで行なった。

4.3 結果

図4.4は、経路(1)に相当するPMMAの応力-歪み曲線を示している。また材料試験機より得られたヤング率、破断応力及び破断点を表4.1に示す。ヤング率及び破断応力の値は、歪み速度に依存し歪み速度の値を大きくするにしたがい大きな値となった。一方で破断点は、歪み速度の値を大きくするにしたがい小さな値となった。

表4.1 材料試験機で得られたPMMAの力学特性

	0.1 mm / mim ⁻¹	0.5 mm / mim ⁻¹	1.0 mm / mim ⁻¹
ヤング率 GPa	1.60	1.66	1.70
破断応力 MPa	63	68	75
破断点 %	7.8	7.5	7.3

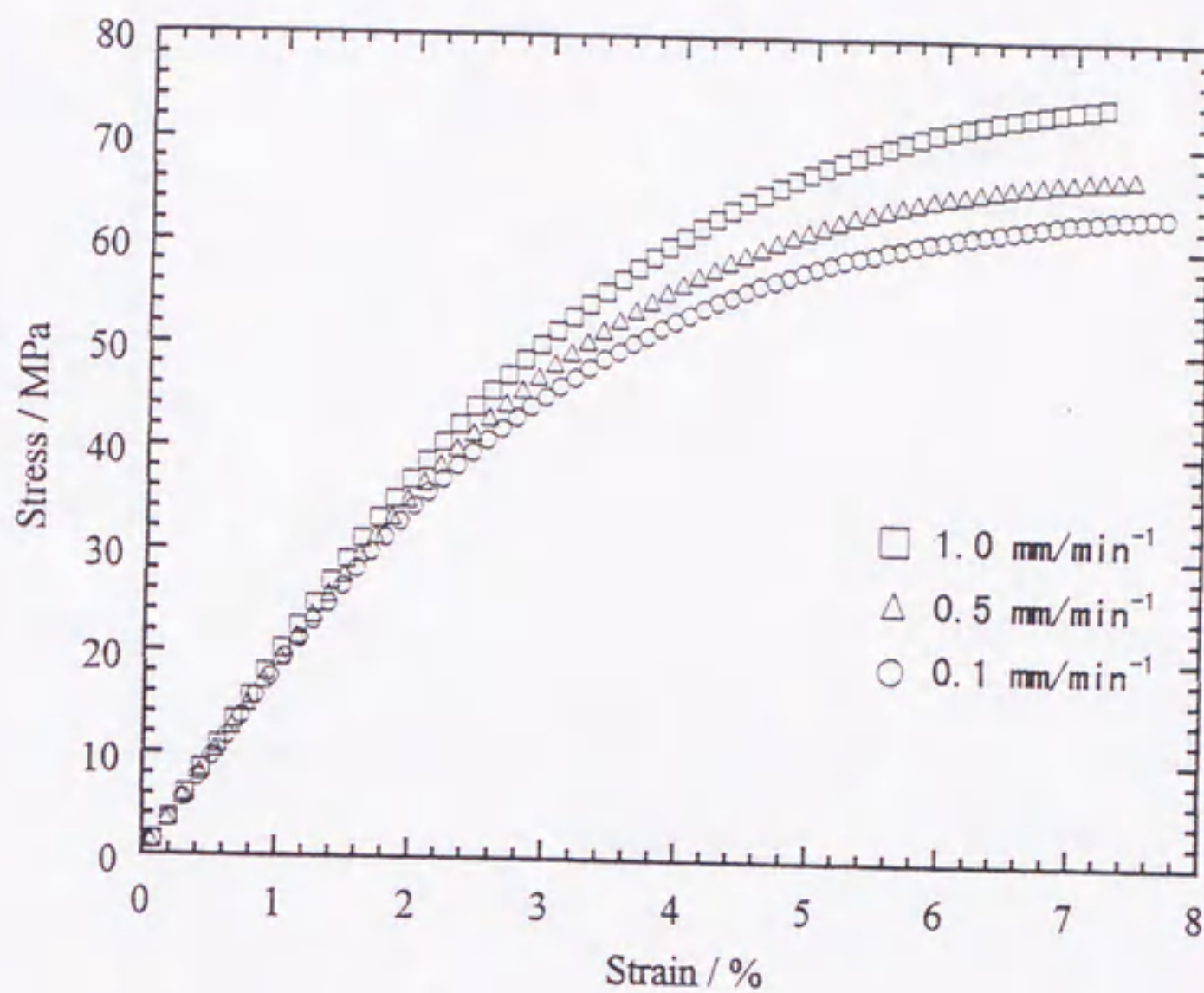


図4.4 応力—歪み曲線

図4.5に、経路(1)において応力 $\sigma = 60 \text{ MPa}$ 一定で歪み速度を変化させた条件下で観測された、経路(2)に相当している応力緩和の時間依存性を示す。減少する応力は、歪み速度の値を大きくするにしたがい大きくなった。また図4.6に示すように、全ての実験条件において、歪みを一定に固定するための応力 σ_A は、歪みが大きくなるほど大きくなるという結果となった。

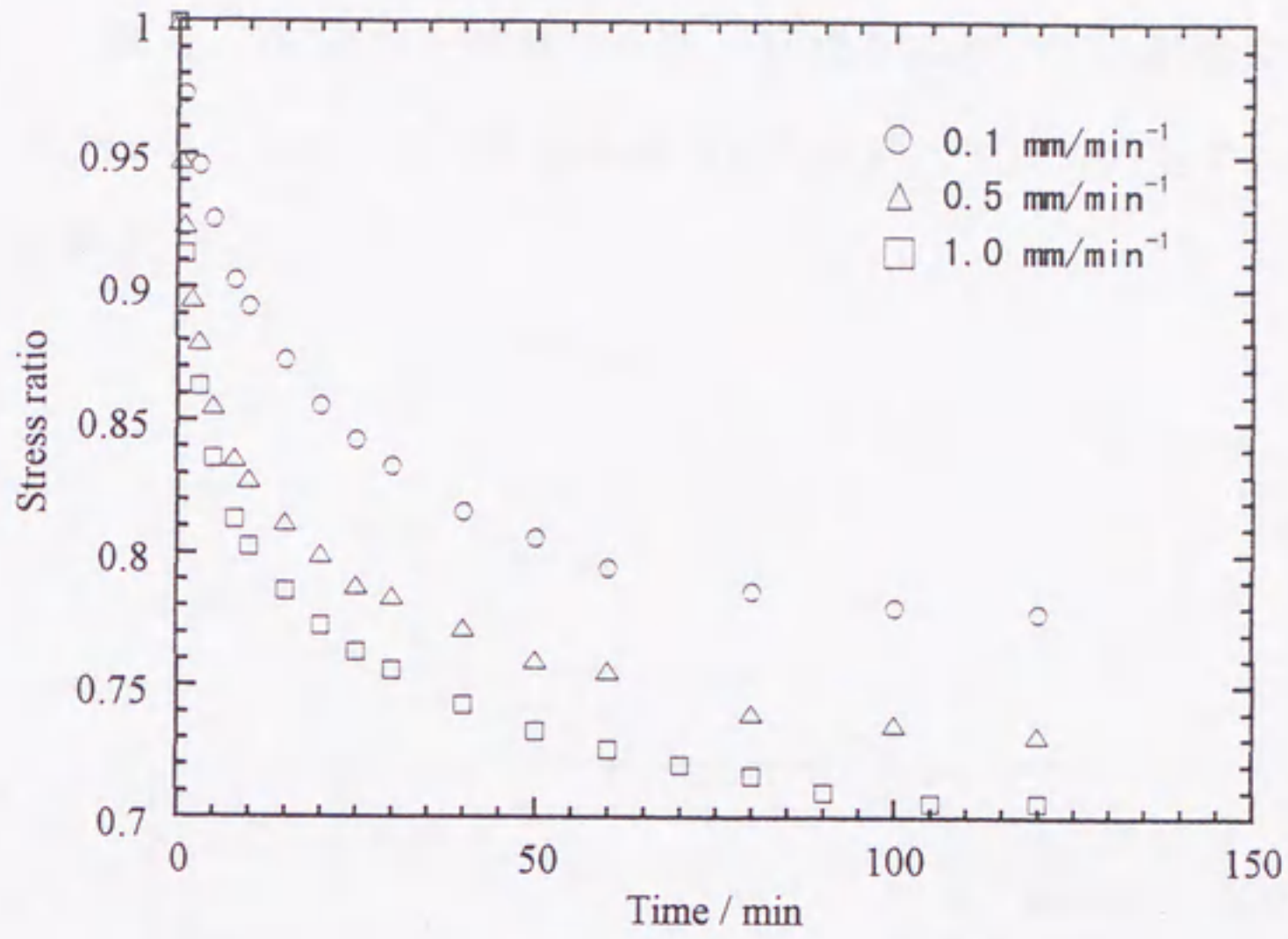


図4.5 経路(2)で観測される応力緩和

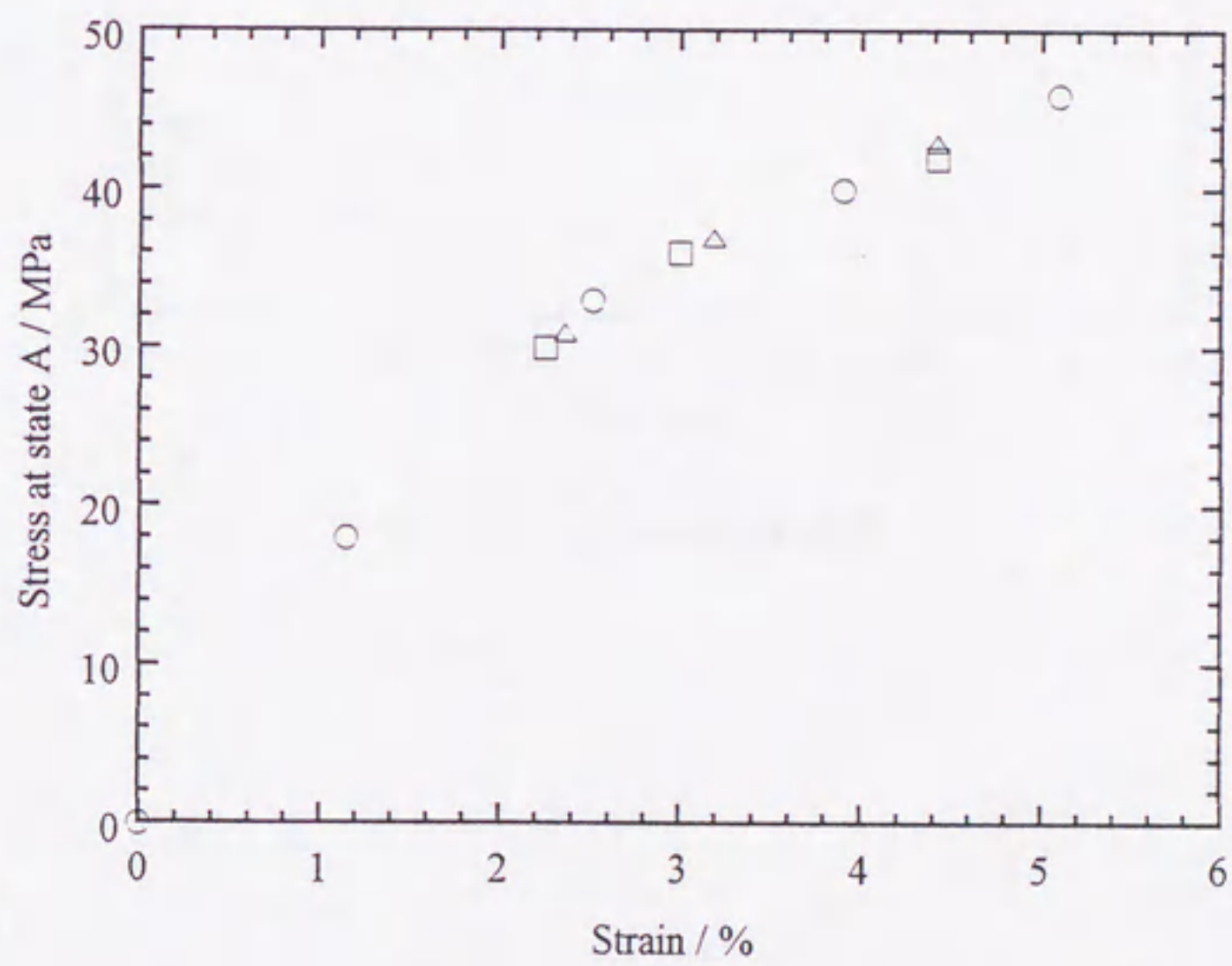


図4.6 状態Aでの応力-歪みの関係

図4.7は、経路(4)に相当する歪みの回復曲線を示している。経路(1)での条件は、図4.5のときと同様である。状態Bにおいて、試験片に加えられた歪みはほぼなくなり、この回復曲線はまた経路(1)での全ての実験条件に対して観測された。

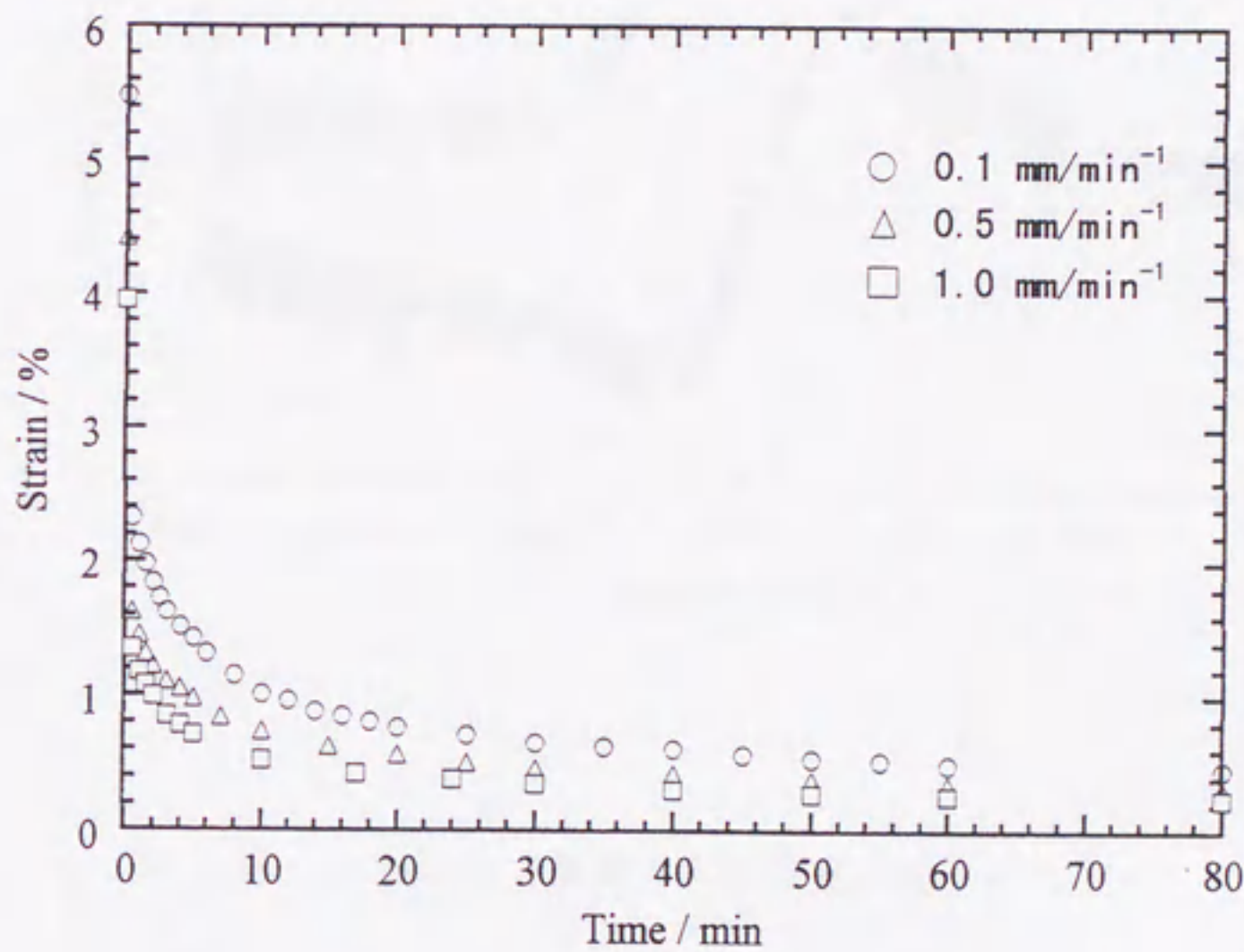


図4.7 歪みの回復曲線

図4.8に、変形前のPMMAで観測された共鳴スペクトルの実部と虚部を示す。ここで、 ω_0 は共鳴周波数である。得られた音速度の値は、2,780 m/sであった。

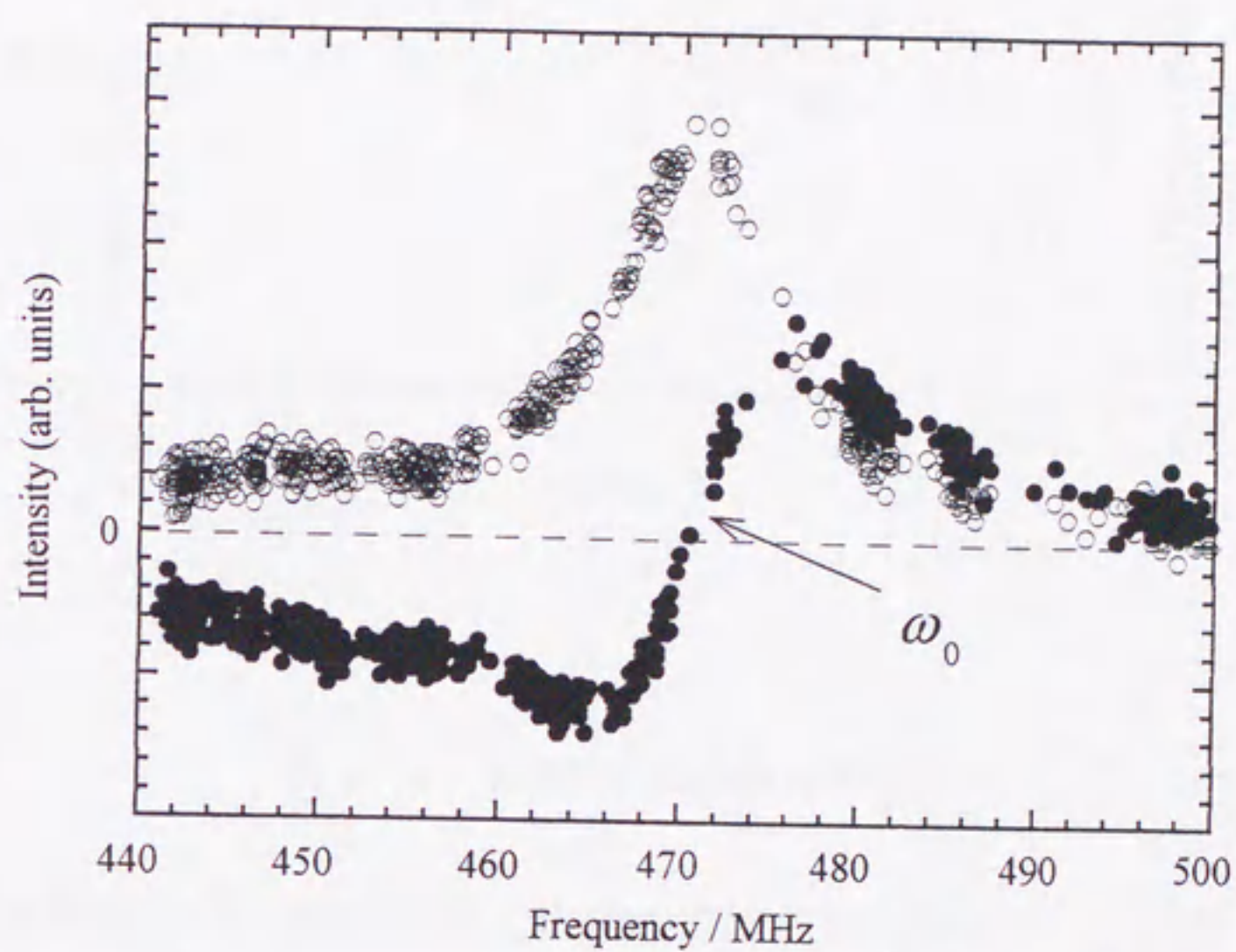


図4.8 PMMAで観測された複素共鳴スペクトル

図4.9に、散乱角一定の条件で測定した音速度の歪み依存性の結果をまとめたものを示す。

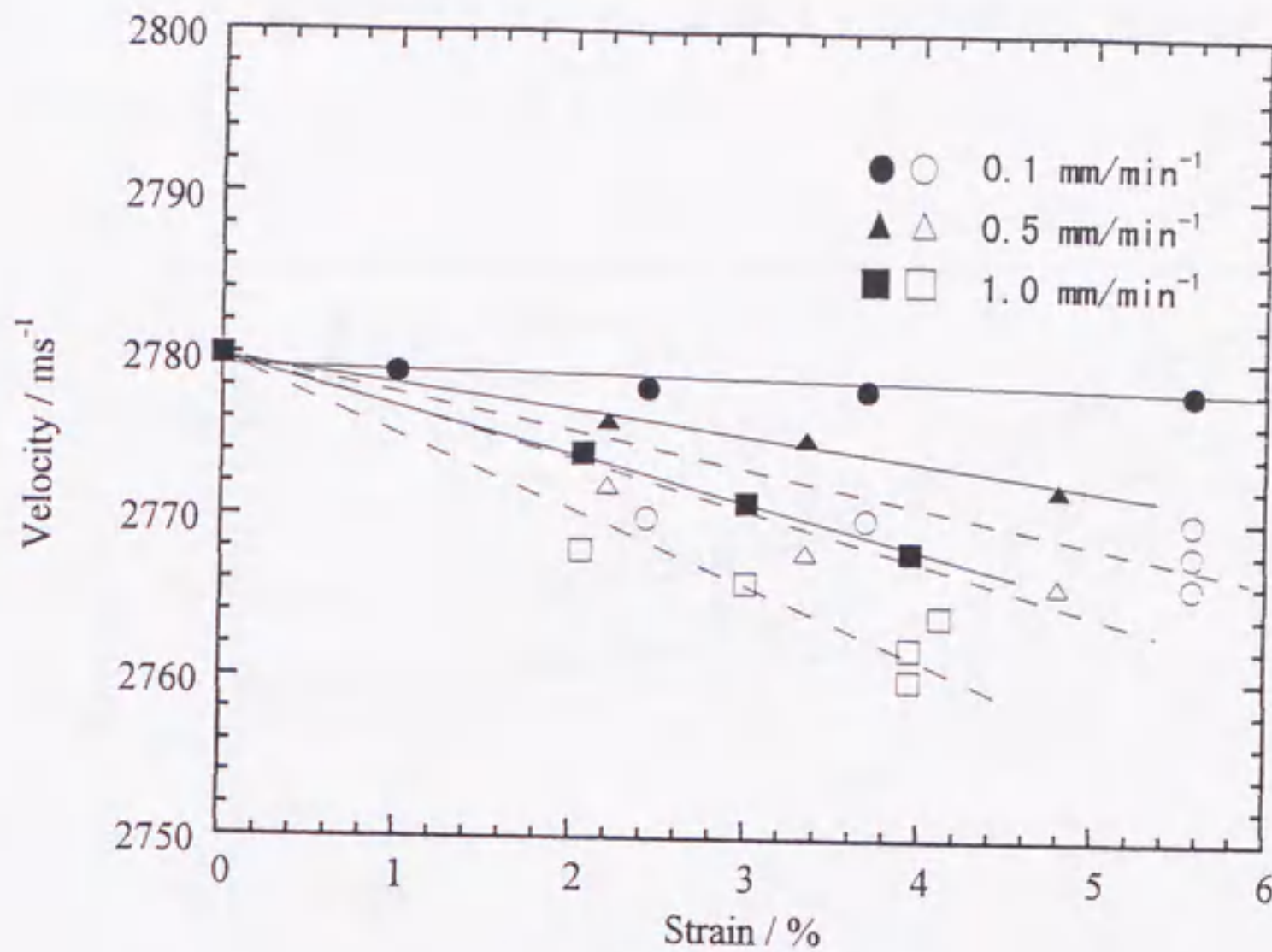


図4.9 音速度の歪み依存性

ここで、図中の黒色で示した記号は、状態Aで測定した値を示し、白抜の記号は、状態Bで測定した値である。また図4.9では、状態Bでの音速度は、経路(2)での歪みに対してプロットされている。本実験では、音速度のわずかなかな変化を観測することができ、状態Aにおいて、音速度の値は、歪みを大きくするとともに減少し、また歪み速度にも依存していることがわかる。この実験結果は、力学特性が変形の履歴に依存していることを示している。一方状態Bでの音速度の値は、経路(1)でのすべての実験条件について状態Aでの音速度より小さい値となった。音速度の異方性は、状態Bにおいて観測されなかった。

図4.10は、変形前のPMMA、状態A及び状態Bで測定した音速度の周波数依存性を示している。

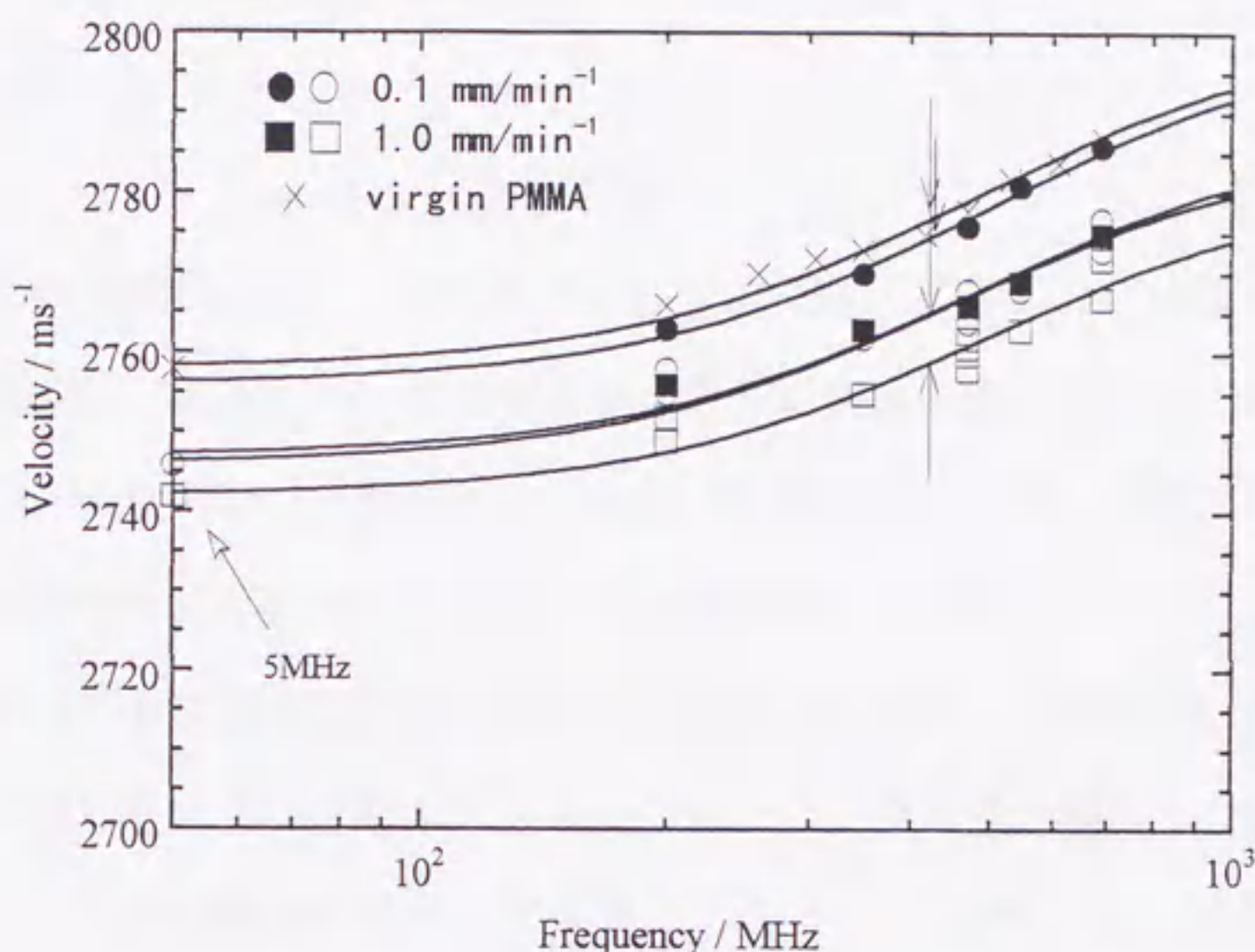


図4.10 音速度の周波数依存性

ここで、図中の黒色で示した記号は、状態Aで測定した値を示し、白抜の記号は、状態Bで測定した値である。なお、図中の状態A及び状態Bでの音速度は、経路(1)において応力 $\sigma = 60 \text{ MPa}$ で歪み速度を変化させた実験条件下で測定したものである。測定周波数域において観測されたPMMAの音速度分散は、Hattori *et. al.*²⁷⁾によりその存在が示唆されている緩和過程である。実線は、式4.1の単一緩和過程の理論曲線で高周波数極限での音速度と緩和周波数をパラメータとしてフィティングした曲線を示しており、また矢印は緩和周波数である。

$$c^2(f) = c_0^2 + (c_\infty^2 - c_0^2) \left[\frac{(f / fr)^2}{1 + (f / fr)^2} \right] \quad (4.1)$$

ここで、 c_0 及び c_∞ は音速度の低周波と高周波の極限值、 f は周波数、 f_r は緩和周波数である。本研究で観測された変形前のPMMAの音速度分散は、ほぼ単一緩和過程で再現され、緩和周波数は410MHzであった。また緩和強度は次式で表され、

$$\varepsilon = (c_\infty^2 - c_0^2) / c_\infty^2 \quad (4.2)$$

得られた緩和強度は0.028であった。実験では、状態A及び状態Bにおいても音速度分散が観測され、音速度の値は変形の実験条件に依存している。しかしながら音速度分散は、変形前のPMMAの緩和強度を用いて再現できた。また、緩和周波数も変形前のPMMAの緩和周波数と一致した。

PMMAの密度測定は、変形前のPMMAと状態Bでの試験片に対して行い、変形前のPMMAの密度は1.185であった。また、状態Bでの密度は、経路(1)での全実験条件に対して測定し、すべて1.0%の測定誤差範囲内で変形前のPMMAの値と一致した。

4.4 考察

4.4.1 応力場での力学特性

本実験では、引張り方向に対して垂直方向の音速度の減少が、状態Aにおいて観測された。応力下での音速度の変化には、‘可逆的な変形’と‘不可逆的な変形’による寄与が影響していると考えられるが、状態Bでの試験片の形状は、図4.7に示すようにほぼ変形前のPMMAの形状と等しくなることから判断して、この音速度の減少を引き起こす機構が、可逆的な変形によるものであるならば、状態Bでの音速度は、変形前のPMMAの音速度の値に近くなるはずである。しかしながら図4.9に示すように、状態Bでの音速度は、状

態Aでの音速度よりもさらに減少している。この結果から、応力適用時でのPMMAの音速度の減少は、可逆的な変形すなわち弾性変形によって引き起こされてはいないと考えられる。

垂直方向での音速度の減少は、高温下で延伸によって伸長された配向PMMAで観測されることが Krbecek *et. al.*^{48,49)}によって報告されている。この配向PMMAでは、凝集体が生成され、延伸方向にたいして垂直方向の音速度は、無配向PMMAよりも減少し、一方延伸方向の音速度は増加する音響異方性をもっている。よって引張り応力により凝集体が不可逆的に生成されるならば、状態Bにおいても音響異方性が観測されるはずである。しかしながら本実験では、状態Bにおいて音速度の異方性は観測されなかった。従って、非晶性高分子に対する凝集モデルは、室温で引張り応力によって変形されるPMMAでの音速度を説明するために適用することはできない。

ガラス状態の非晶性高分子に対する塑性変形モデルは、クレージングとずり降伏によって説明される^{50,51)}。クレージングは体積の増加を伴う塑性変形であり、一方ずり降伏は体積変化は生じない塑性変形として知られている。ずり降伏は、降伏点以後の高分子の変形において支配的な変形機構であり、PMMAのような変形に対して脆い高分子の塑性変形は、クレージングが支配的であると考えられている⁵²⁻⁵⁴⁾。そしてクレーズの生成以前の変形過程では、マイクロボイドの発生が考えられている。このマイクロボイドの生成は、言い換えればキャビテーションの生成過程であり、本実験で観測された音速度の減少は、この塑性変形モデルによって解釈できる。

マイクロボイドの発生量は、以下の2状態モデルで概算することが可能である。マイクロボイドの体積分率に対して断熱圧縮率の加成性が成立するならば、引張り応力によって変形されるPMMAの断熱圧縮率は、次式で表すことができる。

$$\chi = \phi_M \chi_M + \phi_P \chi_P \quad (4.3)$$

ここで、 ϕ は体積分率であり、添字M及びPは、マイクロボイド及び高分子に関する量であることを示している。高分子自体の断熱圧縮率の変化は、変形に対して小さいと仮定することにより、式4.3の右辺の第2項には、変形前のPMMAの断熱圧縮率の値が使用できる。またマイクロボイドの断熱圧縮率には、空気の音速度を使用した。式4.3の左辺の断熱圧縮率には、測定した音速度と密度データより計算できる縦波弾性率と、文献値⁵⁵⁾のずり弾性率を用いて算出した体積弾性率の逆数を代入している。状態Aでの密度は、測定することが困難であるために変形前の値を使用した。このようにして見積もったマイクロボイドの体積分率と歪みとの相関を図4.11に示す。

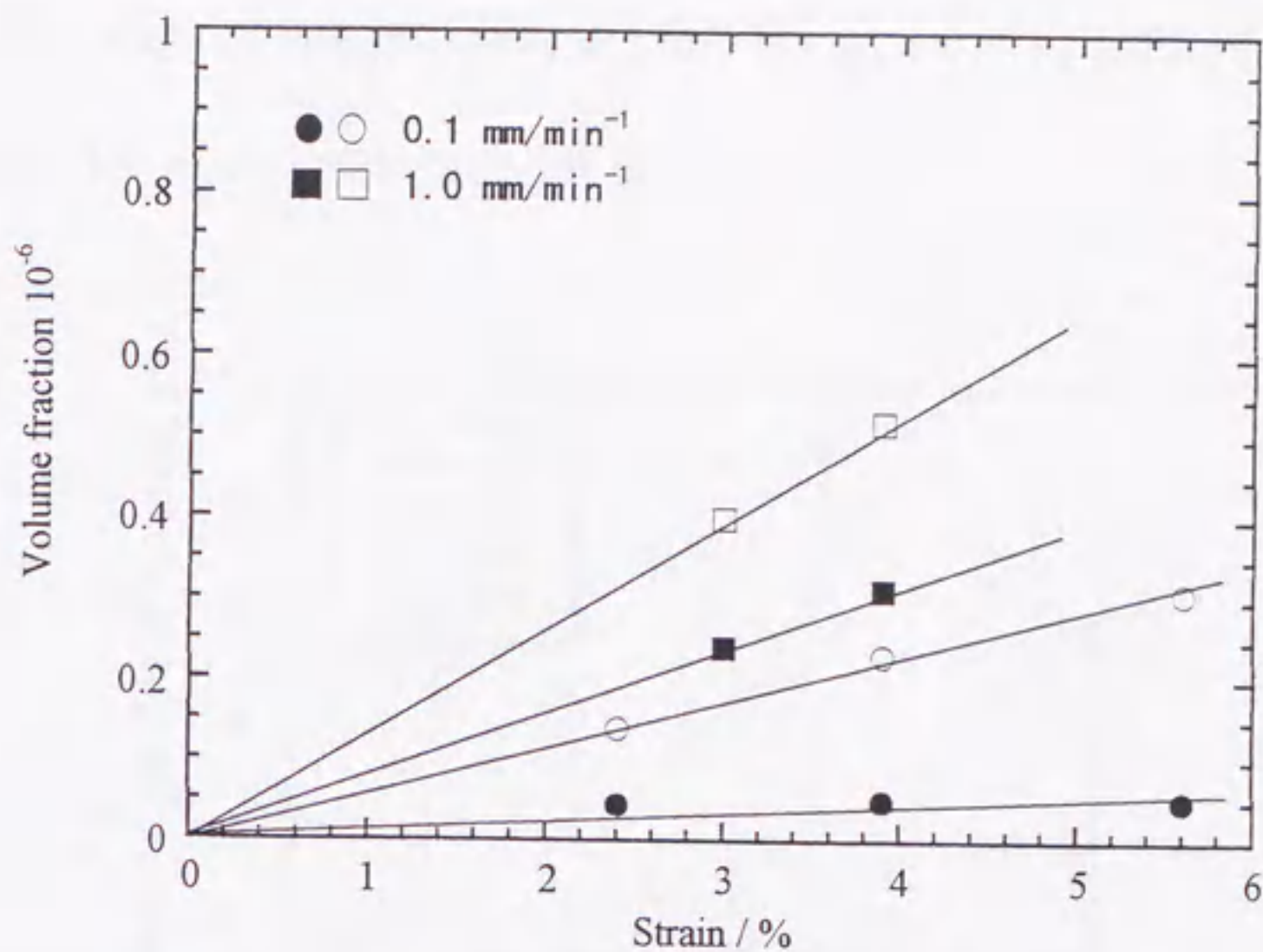
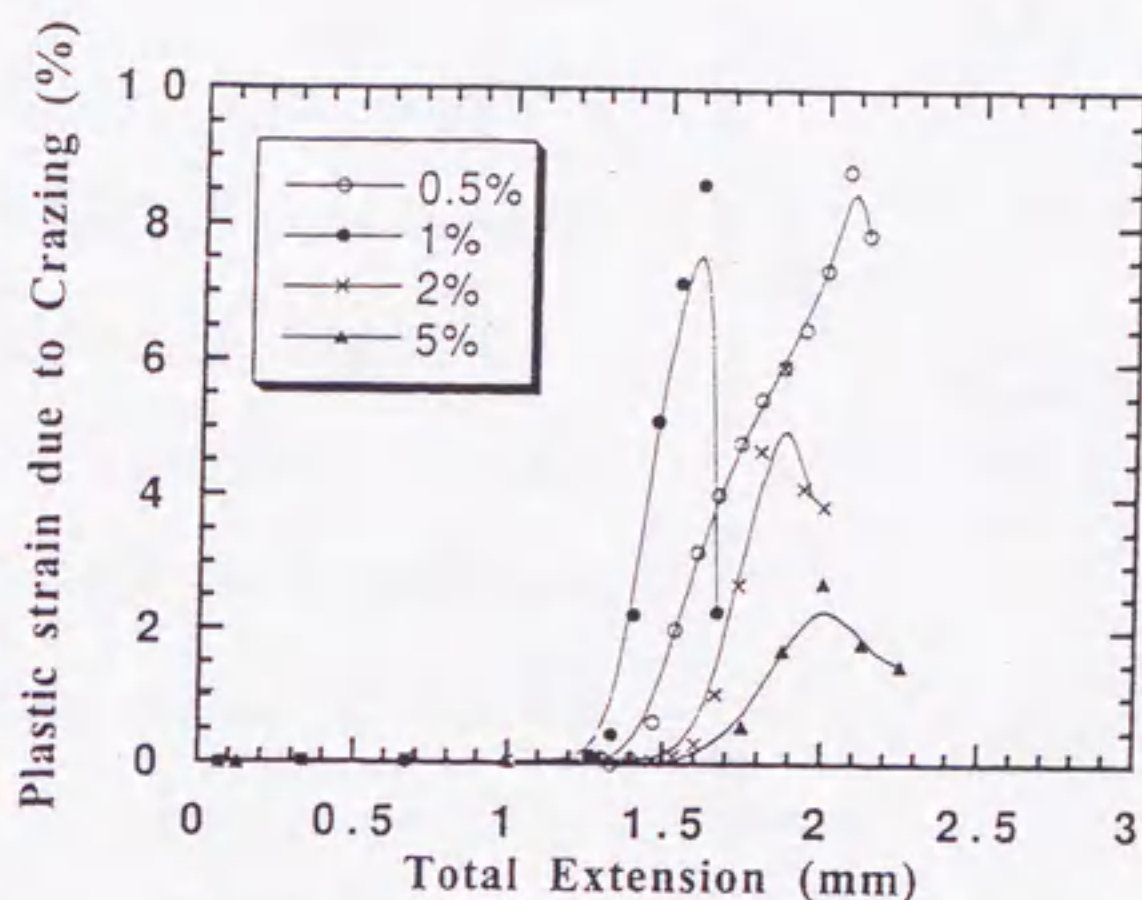


図4.11 ミクロボイドの発生量と歪みとの相関

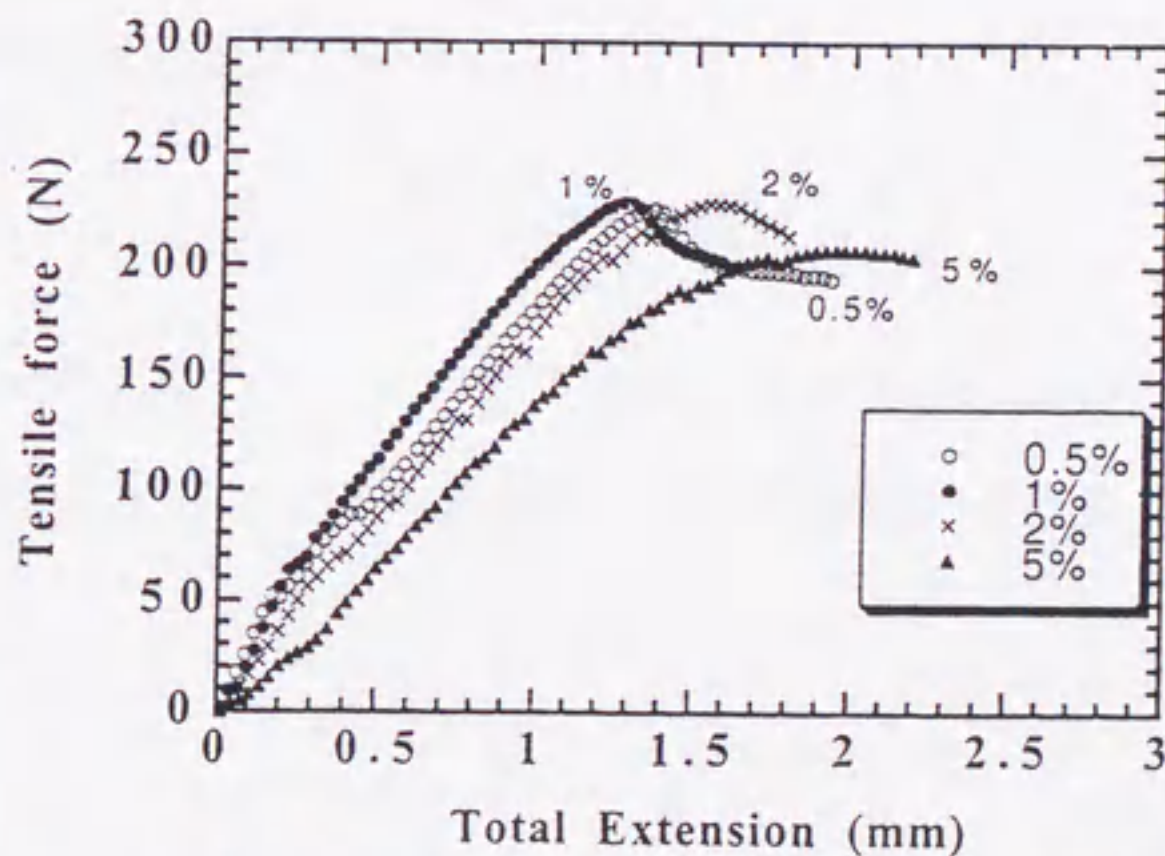
ここで、図中の黒色で示した記号は、状態Aを示し、白抜の記号は、状態Bを示している。ミクロボイドの体積分率は 10^{-7} のオーダーとなり、経路(1)での実験条件に依存して歪みが増加するとともに大きくなり、さらに歪み速度を大きくするとともに増加する。より詳細な検討、特に状態Aと状態Bとの比較を行なうには、状態Aでの密度データが必要とされる。

このミクロボイドの発生量に関連した実験の1例として、図4.12に、PMMAにゴムを添加した複合材料のケースであるが、近年 He *et. al.*⁴¹⁾の小角X線散乱法による応力場でのクレーズの発生量に関する実験データを示す。この図は、降伏応力域になると材料の長さに対して数%の割合でクレーズによる塑性変形が起きていることを示している。単純に3次元に拡張すると体積分

率としては $10^{-5} \sim 10^{-6}$ のオーダーとなる。本研究の実験条件である降伏応力以下の領域では、塑性変形の割合（体積分率）が 10^{-7} 程度であるとした今回の結果は、He *et. al.*の実験結果と矛盾していない。



Relation between plastic strain due to crazing and the total extension of the sample. Rubber particle concentration is 30 wt %, and the cross-linking density of the rubber is varied.



Corresponding tensile curve for the polymer samples shown in Figure 3. The strain rate is 0.5 mm/min.

図4.13 応力場での歪みに対するクレーズの割合 (He *et. al.*)

4. 4. 2 応力場での緩和過程

PMMAには、図4.13に示すように3つの側鎖の緩和過程がある^{56,57)}。このうち、 γ -緩和と δ -緩和はメチル基緩和と呼ばれている。また、 β -緩和はエステル基の分子運動に起因するものである。メチル基緩和過程の分散地図は、3回対称ポテンシャルを持つメチル基の回転遷移周波数が計算される古典理論に従うことが Tanabe *et. al.*⁵⁶⁾によって報告されている。分子内ポテンシャルは次式で表され、

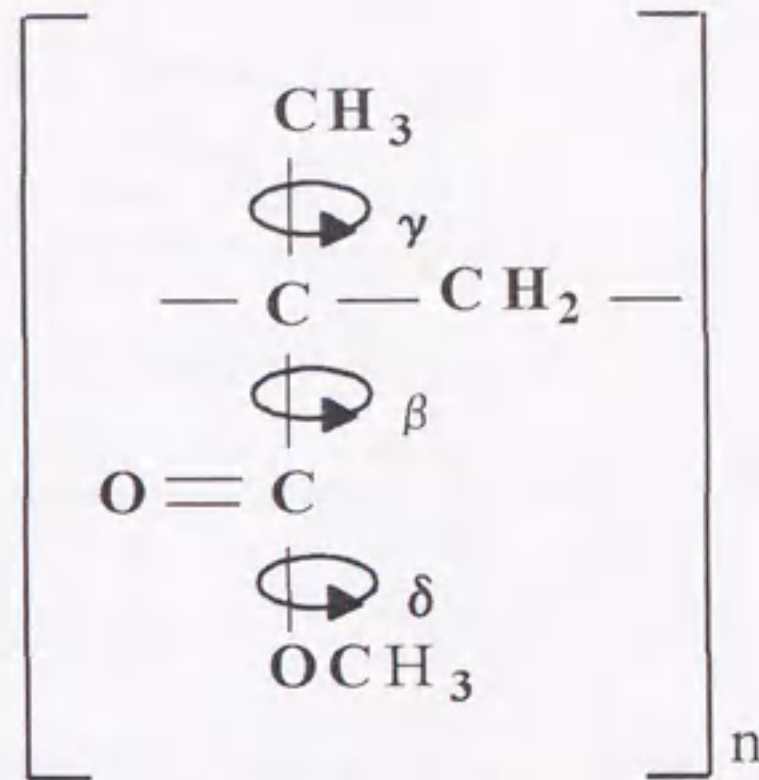


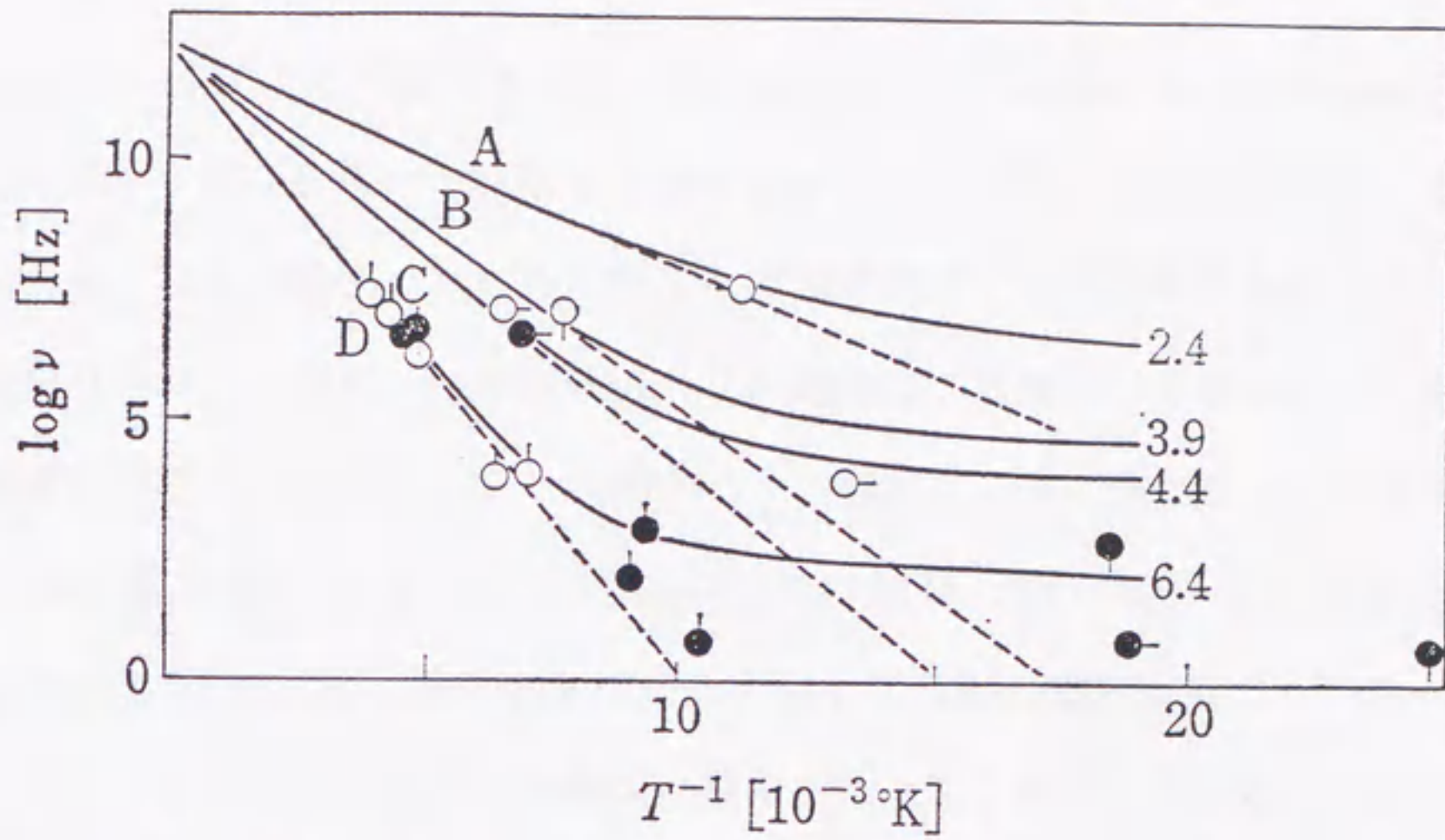
図4.13 PMMAの側鎖緩和

$$U_{\text{int ra}} = \frac{1}{2} \Omega_0 (1 - \cos 3\phi) \quad (4.4)$$

ここで、 Ω_0 はポテンシャル障壁であり、 ϕ は角度変位である。また、メチル基緩和の緩和周波数は次式で示される。

$$f r_m = \frac{3}{2\pi} \left(\frac{\Omega_0}{2I} \right)^{1/2} \exp\left(- \frac{\Omega_0}{kT} \right) \quad (4.5)$$

ここで、 I はメチル基のモーメントであり、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。図4.14にメチル基緩和の緩和周波数の温度依存性を示す。



○ NMR, ● 粘弾性, ---- は式 (9.78), — はトンネル効果を考慮した場合。図中の数字は Φ [kcal/mol], 図中の A, B, C, D は表 9.1 に対応する

メチル基緩和の分類

型	メチル基の位置	50 MHz における温度 [°K]	活性化エネルギー [kcal/mol]	例
A	-O-Me	90	2.4	PMMA
B	-CH ₂ -Me	150	3.9	PEMA, パラフィン
C	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Me} \\ \\ \text{C} \end{array}$	190	4.4	PP, 天然ゴム
D	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{Me} \\ \\ \text{C} \end{array}$	270	6.4	PMMA

図 4.14 メチル基緩和の緩和周波数の温度依存性 (Tanabe *et. al.*)

Tanabe *et. al.*によって報告されている γ -緩和の26 kJ/mol (6.4kcal/mol) の活性化エネルギーを用いて計算した294 Kでの γ -緩和の緩和周波数は、200 MHzとなる。同様にして得られる δ -緩和の室温での緩和周波数は、少なくとも数百GHzとなる。一方PMMAの β -緩和は、室温ではkHz以下の周波数領域で観測されている。また γ -緩和は、NMRによって測定される縦緩和時間の温度依存性から知られているようにほぼ単一緩和過程であることがTanabe *et. al.*によって報告されている。従って今回の実験結果は、この γ -緩和に起因した音速度分散が、高精度に観測されたことを示している。また状態A及び状態Bで観測された緩和過程の緩和周波数及び緩和強度は、変形前のPMMAと等しいことから判断して、 γ -緩和は変形に対して影響を受けないことが明らかとなった。

4. 5 まとめ

コヒーレントブリュアン散乱法により、引張り応力下でのPMMAの音速度及び音速度の周波数依存性を非接触で測定することができた。また本測定法が、

- (1) 応力場での弾性率或いは断熱圧縮率の変化を高精度で評価する
- (2) ガラス状態での高分子の局所的な分子運動に関する知見を得る手段として有効であることを示すことができた。

第5章

結言

コヒーレントブリュアン散乱法が液体の緩和過程や高分子材料の力学特性を研究する有効な測定法であることを実証することができた。本研究の主な成果を以下にまとめる。

- 1) 周波数可変CWレーザに温度制御システムを導入することにより、200 mWの出力でコヒーレントブリュアン散乱測定を行なうことが可能となった。また、100 MHzから1.5 GHzの周波数域で電歪効果により生成される光励起フォノンによる共鳴スペクトルを検出することができ、音速度の測定精度が、 $\pm 0.1\%$ であることが確認できた。
- 2) コヒーレントブリュアン散乱法がGHz域での液体の物性研究を行なう有用な方法であることを示すことができ、また異種分子間で近接する振動モードが存在する混合系でのV-Tエネルギー移動過程を詳細に議論することができた。
- 3) 音速度の非接触測定法として、応力場での弾性率あるいは断熱圧縮率の変化を高精度で評価できることを示すことができ、また応力場での超音波スペクトロスコピーが高精度でできることを示すことができた。

コヒーレントブリュアン散乱法は、原理的には測定周波数の上限はなく、今後さらに測定帯域が広帯域化されていくものと考えられる。また、交差領域内に

任意の方向に光励起フォノンを生成させることができる利点を応力場での力学特性の評価に応用できる可能性もある。周波数可変CWレーザ技術の進歩とともに高周波数域における超音波スペクトロスコピーの手法として、コヒーレントブリュアン散乱法は、液体や高分子材料等ソフトマテリアルの物性研究に広く応用されていくであろうと思われる。

付録

A 散乱光のスペクトル

ここでは、散乱光のスペクトルと揺らぎのスペクトルとの関係について記述する。レーザ光は直線偏向の単色平面波であるとし、媒質中の位置 r 、時刻 t における入射光の電場を

$$E(r, t) = n_i E_0 \exp i(n_i \cdot r - \omega_i t) \quad (A.1)$$

とおく。ここで添字 i は入射光を表し、 E_0 、 n_i 、 k_i 、 ω_i は入射光の電界強度、偏向方向の単位ベクトル、波数ベクトル及び角周波数である。絶対零度以外の温度では誘電率の揺らぎが存在し、図 2.1 に示すように入射方向以外の向きに光が散乱される。この誘電率の揺らぎは、

$$\epsilon(r, t) = \epsilon_0 I + \delta\epsilon(r, t) \quad (A.2)$$

で表され、ここで I は 2 階の単位テンソル、 $\delta\epsilon$ は誘電率テンソルの揺らぎである。入射光が図に示すように誘電率 $\epsilon(r, t)$ の媒質中で散乱するとき、点 R における散乱光の電場の単位ベクトルに平行な成分が

$$E_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R_0} \exp i k_s R \int_V dr \exp i(k \cdot r - \omega t) \left[n_s \cdot \left\{ k_s \times (k_s \times \delta\epsilon(r, t) \cdot n_i) \right\} \right] \quad (A.3)$$

で与えられる。添字 s は散乱光を表し、 k は散乱ベクトルである

$$k = k_i - k_s \quad (A.4)$$

誘電率の揺らぎの空間フーリエ成分、

$$\delta\epsilon(k, t) = \int_V dr \exp ik \cdot r \delta\epsilon(r, t) \quad (A.5)$$

を用いると式A. 3は、以下のように書ける。

$$E_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R_0} \exp i(k_s R - \omega_i t) \left[n_s \cdot \left\{ k_s \times (k_s \times \delta\epsilon(k, t) \cdot n_i) \right\} \right] \quad (A.6)$$

ベクトルの外積を作用すると、式A. 6は、

$$E_s(R, t) = \frac{-k_s^2 E_0}{4\pi\epsilon_0 R_0} \exp[i(k_s R - \omega_i t)] \delta\epsilon_{is}(k, t) \quad (A.7)$$

と変形される。ここで

$$\delta\epsilon_{is}(k, t) = n_s \cdot \delta\epsilon(k, t) \cdot n_i \quad (A.8)$$

であり、入射光と散乱光の偏向方向に沿った誘電率テンソルの揺らぎの成分である。 $E_s(R, t)$ の時間相関関数は式A. 7から

$$\langle E_s^*(R, 0) E_s(R, t) \rangle = \frac{k_s^4 E_0^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 R_0^2} \langle \delta\epsilon_{is}^*(k, 0) \delta\epsilon_{is}(k, t) \rangle \exp -i\omega_i t \quad (A.8)$$

となり、この相関関数をフーリエ変換することによりスペクトル密度

$$I(k_s, \omega_s, R) = \frac{k_s^4 E_0^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 R_0^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \delta\epsilon_{is}^*(k, 0) \delta\epsilon_{is}(k, t) \rangle \exp -i(\omega_s - \omega_i)t \quad (A.10)$$

が得られ、散乱光のスペクトルが誘電率の揺らぎのスペクトルを与えることがわかる。ここで、

$$S(k, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp -i\omega t \langle \delta\epsilon_{is}^*(k, 0) \delta\epsilon_{is}(k, t) \rangle \quad \omega = \omega_s - \omega_i \quad (A.11)$$

は一般に動的構造因子と呼ばれる。また式A. 10の右辺の係数から散乱光の強度が同じ物質において波長の4乗に反比例することがわかるが、これはレーリーの4乗則と呼ばれている。

B 流体力学的モードによる光散乱

ここでは具体的に測定されるスペクトルについて記述する。等方的な分子からなる単純液体では、誘電率テンソルの揺らぎはスカラーテンソルとなり、式A. 10は以下のように表される。

$$I(k_s, \omega_s, R) = \frac{k_s^4 E_0^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 R_0^2} (n_i \cdot n_s)^2 S(k, \omega) \quad (B.1)$$

また物質の誘電率の揺らぎは、密度と温度の揺らぎを用いて

$$\delta\epsilon(k, t) = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \right)_T \delta\rho(k, t) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right)_\rho \delta T(k, t) \quad (B.2)$$

で表されるが、実在液体について右辺の第2項は無視することができ、式B. 1は、

$$I(k_s, \omega_s, R) = \frac{k_s^4 E_0^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 R_0^2} (n_i \cdot n_s)^2 \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \right)^2 S(k, \omega) \quad (B.3)$$

となり、散乱光のスペクトル密度は、密度揺らぎの動的構造因子に比例する。通常のブリュアン散乱測定で得られるスペクトルは、この密度ゆらぎの動的構造因子である。

動的構造因子を規格化する因子として

$$S(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S(k, \omega) \quad (B.4)$$

を導入し、スペクトル分布関数を

$$\sigma(k, \omega) = S(k, \omega) / S(k) \quad (B.5)$$

で定義する。規格化因子 $S(k)$ は、静的構造因子と呼ばれ

$$S(k) = \langle \delta\rho(k, t) \delta\rho^*(k, t) \rangle \quad (B.6)$$

が成立する。このスペクトル分布関数は以下の線形化された流体力学方程式より計算することができる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \psi = 0 \quad \psi = \nabla \cdot u \quad (B.7)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{c_s^2}{\gamma} \nabla^2 \rho + \frac{\beta \rho_0 c_s^2}{\gamma} \nabla^2 T - \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_s \right) \nabla^2 \psi = 0 \quad (B.8)$$

$$\rho_0 C_v \frac{\partial T}{\partial t} - C_v \frac{(\gamma - 1)}{\beta} \frac{\partial \rho}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T = 0 \quad (B.9)$$

ここで、 ρ は密度の揺らぎ、 ρ_0 は平衡状態での密度、 u は速度ベクトル、 c_s は断熱音速度、 γ は比熱比、 β は熱膨張係数、 T は温度の揺らぎ、 η_v は体積粘性率、 η_s はずり粘性率、 C_v は定積熱容量、そして λ は熱伝導度である。上記の方程式を

フーリエ・ラプラス変換し、整理すると

$$\sigma(k, s) \equiv \frac{s^2 + (\lambda / \rho_0 C_v + \eta / \rho_0) k^2 s + \lambda \eta k^4 / \rho_0^2 C_v + (1 - 1/\gamma) c_s^2 k^2}{s^3 + (\lambda / \rho_0 C_v + \eta / \rho_0) k^2 s^2 + (c_s^2 k^2 + \lambda \eta k^4 / \rho_0^2 C_v) s + \lambda c_s^2 k^4 / \gamma \rho_0 C_v} \quad (B.10)$$

が得られる。ここで、

$$\eta = \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_s \right) \quad (B.11)$$

とおいた。式(10)の分母を $M(s)$ とおき、透明な液体において熱伝導のモードと音波のモードとの結合が非常に弱いとすると、

$$M(s) = \left(s + \lambda k^2 / \rho_0 C_p \right) \left(s^2 + 2\Gamma s + c_s^2 k^2 \right) \quad (B.12)$$

と近似することができる。ここで

$$\Gamma = \eta k^2 / 2\rho_0 \quad (B.13)$$

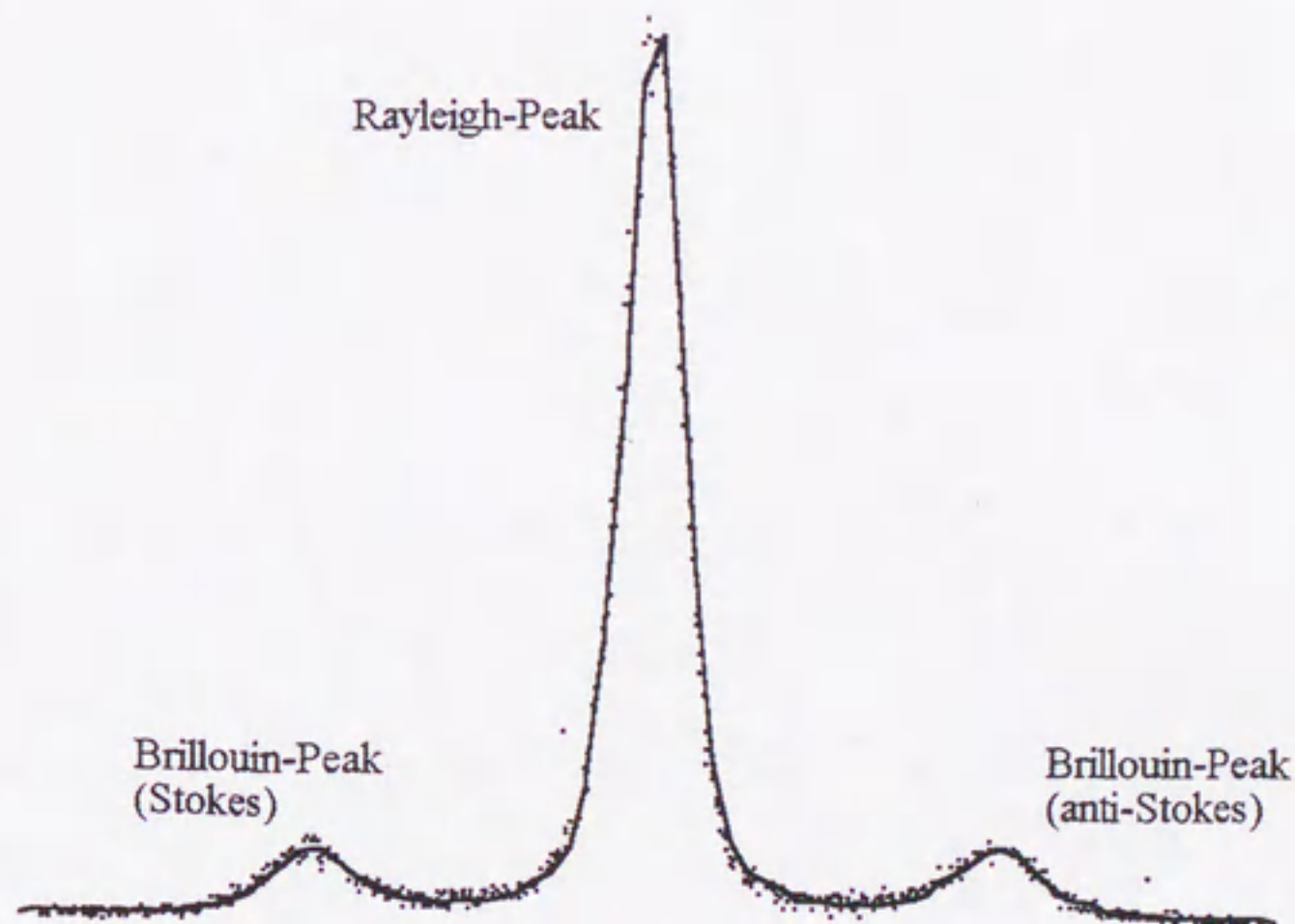
であり、 C_p は定圧熱容量である。式(10)は $\omega_0 = c_s k$ として、以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \sigma(k, s) &= \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \frac{1}{s + (\lambda k^2 / \rho_0 C_p)} + \left(\frac{1}{\gamma} \right) \frac{s + 2\Gamma}{s^2 + 2\Gamma s + c_s^2 k^2} \\ &= \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \frac{1}{s + (\lambda k^2 / \rho_0 C_p)} + \left(\frac{1}{2\gamma} \right) \left(\frac{1 + i\Gamma / \omega_0}{s + \Gamma + i\omega_0} + \frac{1 - i\Gamma / \omega_0}{s + \Gamma - i\omega_0} \right) \end{aligned} \quad (B.14)$$

従って、スペクトル分布関数は

$$\begin{aligned}
 \sigma(k, \omega) &= 2 \operatorname{Re}(\sigma(k, s))_{s=i\omega} \\
 &= \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{2(\lambda k^2 / \rho_0 C_P)^2}{\omega^2 + (\lambda k^2 / \rho_0 C_P)^2} \\
 &\quad + \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{\Gamma}{\omega_0} \frac{\omega + \omega_0}{(\omega + \omega_0)^2 + \Gamma^2} - \frac{\Gamma}{\omega_0} \frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \\
 &\quad + \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\omega + \omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\}
 \end{aligned} \tag{B.15}$$

と表される。図B. 1に典型的なレーリー・ブリュアン線の例を示す。



図B. 1 レーリー・ブリュアン線

第1項は周波数シフトが0のローレンツ曲線であり、レーリー線を与える。第2項がレーリー線の両側にドップラー効果により ω_0 の周波数変調した位置に現れるブリュアン線である。高周波数側はアンチストークス線、一方低周波数側はストークス線と呼ばれている。第3項の寄与はブリュアン線の非対称を与えるが、通常はほとんど無視できるほど小さい。これらレーリー成分及びブリュアン成分は揺らぎの流体力学的モードと言われている。

参考文献

- 1) H. Tanaka, T. Sonehara, and S. Takagi; *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 881 (1997)
- 2) 和田八三九・生嶋明 ; 「超音波スペクトロスコープ (基礎編)」 (倍風館, 1990)
- 3) J. S. Huang, L. Ye, D. A. Weitz, Ping, Sheng, S. Bhattacharya and M. J. Higgins; *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, **81**, 70 (1990)
- 4) K. A. Nelson, R. J. Dwayne Miller, D. R. Lutz, and M. D. Fayer; *J. Appl. Phys.*, **53**, 1144 (1982)
- 5) A. G. Jacobson and Y. R. Shen; *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 464 (1979)
- 6) Y. Yan and K. A. Nelson; *J. Chem. Phys.*, **87**, 6240 (1987)
- 7) R. S. Miller and Richard A. Macphail; *J. Chem. Phys.*, **106**, 3393 (1997)
- 8) Y. R. Shen; *Phys. Lett.*, **20**, 378 (1966)
- 9) R. M. Herman and M. A. Gray; *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 824 (1967)
- 10) H. Eichler and H. Starl; *J. Appl. Phys.*, **44**, 3429 (1973)
- 11) A. Korpel, R. Adler and B. Alpine; *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 86 (1964)
- 12) W. T. Grubbs, and R. A. Macphail; *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 34 (1994)
- 13) S. M. Silence, S. R. Goates and K. A. Nelson; *Chem. Phys.*, **149**, 233 (1990)

- 14) Y. Yan, L. Cheng and K. A. Nelson; *J. Chem. Phys.*, **88**, 6477 (1998)
- 15) D. Eden and H. L. Swinny; *Opt. Commun.*, **10**, 191 (1974)
- 16) T. Matsuoka, K. Sakai and T. Takagi; *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 2136 (1993)
- 17) 服部浩一郎、酒井啓司、高木堅志郎、第39回音波の物性と化学討論会講演論文集、109 (1994)
- 18) 曾根原剛志、博士論文、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 (1994)
- 19) K. Takagi; *Ions and Molecules in Solutions*, eds. N. Tanaka, H. Ohtaki, and R. Tamamushi (Elsevier, Amsterdam, 1983)
- 20) 根岸勝雄・高木堅志郎 ; 「超音波技術」 (東京大学出版会, 1984)
- 21) T. Matsuoka, K. Sakai, and K. Takagi; *J. Acoust. Soc. Jpn.*, **13**, 97 (1992)
- 22) W. G. Rothschild; *Dynamics of Molecular Liquids*, (John Wiley & Sons, New York, 1984)
- 23) S. F. Fischer and A. Laubereau; *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 6 (1975)
- 24) K. Tanabe and J. Jonas; *Chem. Phys. Lett.*, **53**, 278 (1978)
- 25) K. Tanabe; *Chem. Phys.*, **38**, 125 (1979)
- 26) A. Laubereau, S. F. Fischer, K. Spanner and W. Kaiser; *Chem. Phys.*, **31**, 335 (1978)
- 27) A. Laubereau and W. Kaiser; *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 607 (1978)
- 28) J. E. Griffiths, M. Clerc and P. M. Rentzepis; *J. Chem. Phys.*, **60** 3824 (1974)
- 29) K. F. Herzfeld and T. A. Litovitz; *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, (Academic, New York, 1959)

- 30) . K. Takagi, P.-K. Choi and K. Negishi; *J. Chem. Phys.*, **74**, 1424 (1981)
- 31) R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky and K. F. Herzfeld; *J. Chem. Phys.*, **20**, 1591 (1952)
- 32) . P.-K. Choi, K. Takagi and K. Negishi; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48** 1316 (1980)
- 33) S. D. Christian, J. Grundnes, P. Klæboe, C. J. Nielsen and T. Woldbaek; *J. Mol. Struct.*, **34** 33 (1976)
- 34) 小島巧実、修士論文、名古屋大学大学院工学研究科化学工学専攻 (1996)
- 35) K. Tashiro, G. Wu and M. Kobayashi; *J. Polym. Sci. (B) Polym. Phys.*, **28**, 2527 (1990)
- 36) K. Tashiro, S. Minami, G. Wu and M. Kobayashi; *J. Polym. Sci. (B) Polym. Phys.*, **30**, 1143 (1992)
- 37) B. J. Kip, M. C. P. Van Eijk and R. J. Meire; *J. Polym. Sci. (B) Polym. Phys.*, **29**, 99 (1991)
- 38) E. Andreassen and O. J. Myhre; *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1715 (1993)
- 39) J. C. Rodriguez-Cabello, J. C. Merino, T. Jawhari and J. M. Pastor; *Polymer*, **36**, 4233 (1995)
- 40) X. Hu, J. L. Stanford and R. J. Young; *Polymer*, **35**, 80 (1994)
- 41) C. He, A. M. Donald and M. F. Butler; *Macromolecules*, **31**, 158 (1998)
- 42) R. A. Bubeck, D. J. Buckley, E. J. Kramer, and H. R. Brown; *J. Mater. Sci.*, **26**, 6249 (1991)
- 43) S. Koda, K. Yamashita, K. Matsumoto and H. Nomura; *Jpn. J. Appl.*

- Phys., **32**, 2234 (1993)
- 44) S. Koda, K. Yamashita, S. Iwai, H. Nomura and M. Iwata; *Polymer*, **35**, 5626 (1994)
- 45) S. S. Kumar, A. Fartash, M. Grimsditch, I. K. Schuller and R. S. Kumar; *Macromolecules*, **26**, 6184 (1993)
- 46) J. A. Forrest, A. C. Rowat, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens and J. R. Dutcher; *J. Polym. Sci. (B) Polym. Phys.*, **34**, 3009 (1996)
- 47) K. Hattori, T. Matsuoka, K. Sakai and K. Takagi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 3217 (1994)
- 48) H. Krbecek, J. K. Kruger and M. Pietralla *J. Polym. Sci. (B) Polym. Phys.*, **31**, 1477 (1993)
- 49) S. H. Anders, H. H. Krbecek and M. Pietralla; *J. Polym. Sci. (B) Polym. Phys.*, **35**, 1661 (1997)
- 50) J. G. Williams; *Fracture Mechanics of Polymers*, (Ellis Horwood, London, 1984)
- 51) A. S. Argon; *Plastic deformation and fracture*, (VCH publisher, Weinheim, 1992)
- 52) P. Bhan, M. Devis and D. Hull; *J. Mater. Sci.*, **8**, 162 (1972)
- 53) E. Paredes and E. W. Fisher; *Macromol. Chem.*, **180**, 2707 (1979)
- 54) A. M. Donald and E. J. Kramer; *Phil. Mag.*, **A43**, 857 (1981)
- 55) 超音波便覧 (日刊工業新聞社、1966)
- 56) Y. Tanabe, J. Hirose, K. Okano and Y. Wada; *Polym. J.*, **1**, 107 (1970)
- 57) D. G. Gilbert, M. F. Ashby and P. W. R. Beaumont; *J. Mater. Sci.*, **21**, 3194 (1986)

謝辞

本研究は、名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻物性物理化学講座で行われました。工学研究科野村浩康教授には、本研究を遂行するにあたり、終始親身なるご指導を頂きました。心より深く感謝いたします。工学研究科香田忍助教授には、進学のかっかけを与えて頂いたとともに3年間にわたり快適な研究環境を提供して頂きました。ここに深く感謝します。

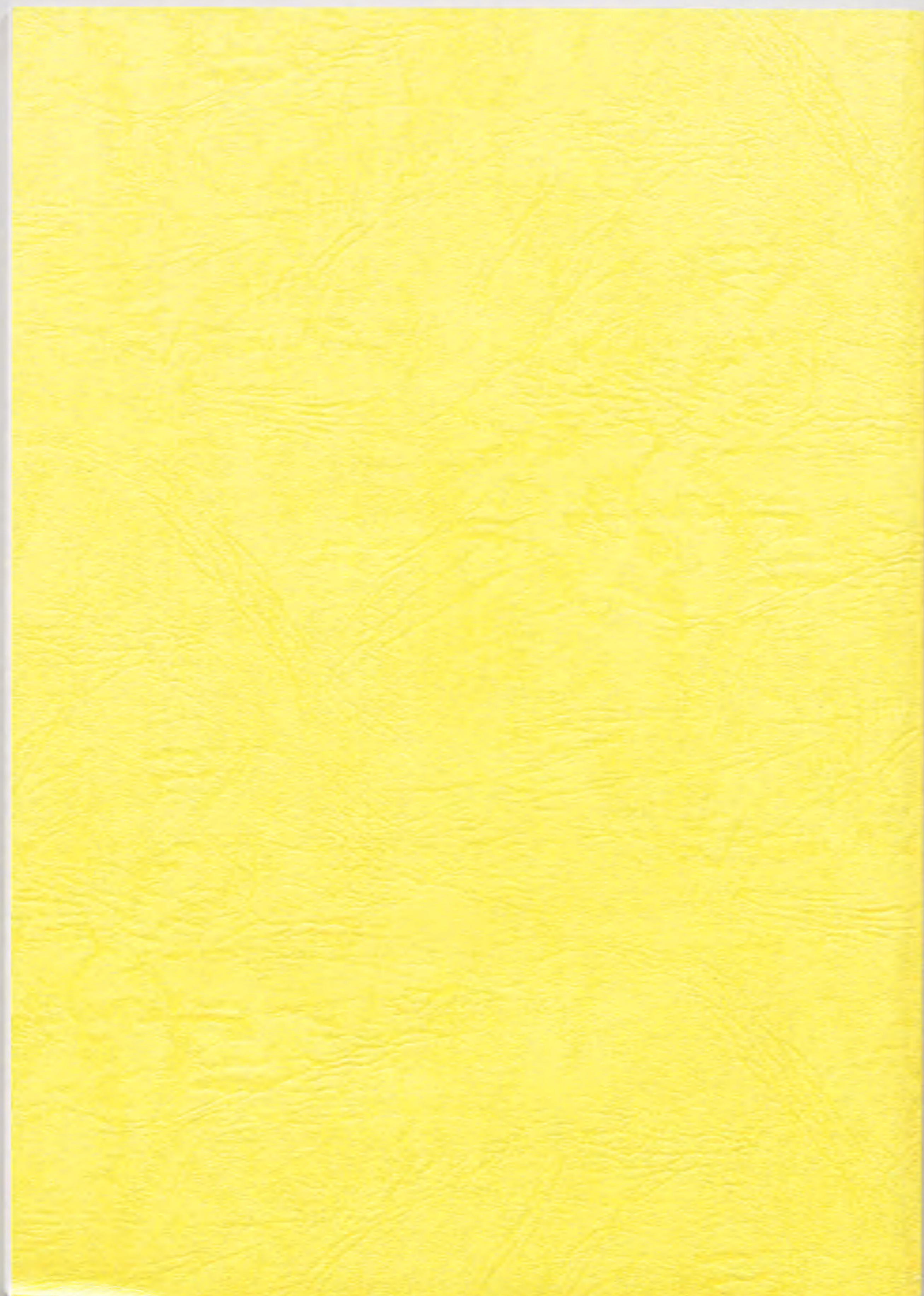
物質制御工学専攻の諸先生方には、有益なる御助言を賜りました。ここに深く感謝いたします。工学研究科川泉文男助教授には、論文の作成等で御指導いただきました。ここに感謝の意を表します。工学研究科松岡辰郎助手には、日頃より貴重な御助言、御指導を頂きました。心より感謝します。

日立製作所曾根原剛志氏、インデコ株式会社宮本氏には装置の製作にあたり貴重な御助言を頂きました。名古屋大学実習工場の皆様、野村研究室の在学生並びに卒業生の方々には、多大なるご協力ご援助を頂き、深く感謝します。

最後に、筆者が研究活動に専念できるように支えてくれた家族に感謝いたします。

1999年

桜井 孝至



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

